

1916.

No. 19.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 51. Heft 8.

DER GANZEN REIHE 356. BANDES 3. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG, 1916.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.
DÖRRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.
(Ausgegeben am 24. Oktober 1916.)*

Inhalt.

	Seite
1. Otto Stern. Über eine Methode zur Berechnung der Entropie von Systemen elastisch gekoppelter Massenpunkte	237
2. Karl F. Herzfeld. Zur Statistik des Bohrschen Wasserstoffatommodells	261
3. Jan von Weyssenhoff. Die Anwendung der Quantentheorie auf rotierende Gebilde und die Theorie des Paramagnetismus .	285
4. P. Ehrenfest. Adiabatische Invarianten und Quantentheorie .	327

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen der beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

den
Mis
At
die
ord
ent
K
du
vor
gib
An
Ver
bra
der
Ob
wer
eine
voll

sich
in
vor
lage
Ver
dies

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 51.

1. *Über eine Methode
zur Berechnung der Entropie von Systemen
elastisch gekoppelter Massenpunkte;
von Otto Stern.*

Einleitung.

Die kürzlich in dieser Zeitschrift¹⁾ entwickelte Theorie der festen Lösungen führt auf das Problem, die Entropie eines Mischkristalls für alle möglichen Anordnungen der ihn bildenden Atome zu berechnen. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, die Eigenfrequenzen des Mischkristalls für alle diese Anordnungen zu berechnen. Diese Aufgabe ist durch die bisher entwickelten Methoden von Debye²⁾ und von Born und Kármán³⁾ nicht lösbar, da die erstere den festen Körper durch ein Kontinuum approximiert, und die letztere zwar die von der molekularen Struktur herrührenden Feinheiten wiedergibt, jedoch nur für den Fall einer regelmäßigen periodischen Anordnung der Atome, wie sie bei kristallisierten chemischen Verbindungen, aber nicht bei Mischkristallen realisiert ist, brauchbar ist. Auch wird bei beiden Methoden der Einfluß der endlichen Ausdehnung des Kristalls, seiner Form und Oberfläche, vernachlässigt. Es soll nun im folgenden gezeigt werden, wie man für nicht zu tiefe Temperaturen die Entropie eines beliebigen Systems elastisch gekoppelter Massenpunkte vollständig streng berechnen kann.

Wir betrachten ein System von N Massenpunkten, die sich unter dem Einfluß der aufeinander ausgeübten Kräfte in einer Gleichgewichtskonfiguration befinden, und setzen voraus, daß für kleine Verrückungen aus den Gleichgewichtslagen die rücktreibenden Kräfte lineare Funktionen dieser Verrückungen sind. Dann läßt sich jede mögliche Bewegung dieses Systems von $3N$ Freiheitsgraden als Superposition von

1) O. Stern, Ann. d. Phys. 49. p. 823. 1916.

2) P. Debye, Ann. d. Phys. 39. p. 789. 1912.

3) M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. Zeitschr. 13. p. 297. 1912.

3 N harmonischen Schwingungen auffassen. Sind $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_{3N}$ die Frequenzen (pro Sek.) dieser Schwingungen, so ist die Entropie S des Systems nach Planck¹⁾:

$$(1) \quad S = \sum_{\nu}^{1, 3N} k \left[\frac{\frac{h \nu^e}{k T}}{e^{\frac{h \nu^e}{k T}} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{h \nu^e}{k T}} \right) \right],$$

worin k die Boltzmannsche, h die Plancksche Konstante und T die absolute Temperatur ist. Dabei ist für $T=0$ nach Nernst $S=0$ gesetzt. Es ist jetzt unsere Aufgabe, die ν^e zu berechnen.

Hohe Temperaturen.

Wir beschränken uns zunächst auf solch hohe Temperaturen, daß für das betrachtete System die klassische Molekulartheorie mit genügender Annäherung gilt, d. h. auf solche Werte von T , daß auch für die größte vorkommende Frequenz der Ausdruck $h\nu/kT$ als klein gegen 1 betrachtet werden kann. Dann wird nach (1) die Entropie des Systems:

$$(2) \quad S = \sum_{\nu}^{1, 3N} k - k \ln \frac{h \nu^e}{k T} = 3kN - 3kN \ln \frac{h}{k T} - k \ln \prod_{\nu}^{1, 3N} \nu^e;$$

wobei $\prod_{\nu}^{1, 3N} \nu^e$ das Produkt aller ν^e bedeutet.²⁾ (Ist N gleich der Zahl der Moleküle im Mol, so ist kN gleich der Gaskonstanten R). Wir brauchen also, um die Entropie für hohe Temperaturen zu berechnen, nicht die Werte der einzelnen Frequenzen, sondern nur den Wert ihres Produkts zu kennen. Um zu vermeiden, daß eine oder mehrere der Frequenzen Null werden, und somit auch $\prod_{\nu}^{1, 3N} \nu^e$ gleich Null wird, wollen wir zunächst voraussetzen, daß das System durch von außen auf einzelne der Massenpunkte wirkende elastische Kräfte in geeigneter Weise festgehalten wird, so daß es sich auch als Ganzes nicht kräftefrei bewegen kann.

Wir berechnen nun $\prod_{\nu}^{1, 3N} \nu^e$. Bezeichnen wir die Komponenten der kleinen Verrückungen der N Massenpunkte aus

1) M. Planck, Wärmestrahlung. 2. Aufl. p. 141. 1913.

2) Daß für hohe Temperaturen $S = \text{konst} - k \ln \prod_{\nu}^{1, 3N} \nu^e$ ist, läßt sich leicht auch direkt molekulartheoretisch zeigen.

ihren Gleichgewichtslagen nach den drei Richtungen eines kartesischen Koordinatensystems in fortlaufender Numerierung mit $\xi_1, \xi_2 \dots \xi_{3N}$ und der Symmetrie halber die entsprechenden Massen mit $m_1, m_2 \dots m_{3N}$, wobei natürlich immer mindestens je drei Werte der m als zu demselben Massenpunkt gehörig gleich sind, so lauten die $3N$ Bewegungsgleichungen unseres Systems:

$$(3) \quad m_n \ddot{\xi}_n = \alpha_{n,1} \xi_1 + \alpha_{n,2} \xi_2 + \dots + \alpha_{n,3N} \xi_{3N} \quad (n = 1, 2 \dots 3N).$$

Diese Gleichungen werden durch den Ansatz:

$$\xi_n = u_n e^{i 2\pi \nu t} \quad (n = 1, 2 \dots 3N)$$

gelöst. Durch Einsetzen in (3) ergeben sich für die $3N$ Größen u_n die $3N$ linearen Gleichungen:

$$\alpha_{n,1} u_1 + \alpha_{n,2} u_2 + \dots + (\alpha_{n,n} + m_n 4\pi^2 \nu^2) u_n + \dots + \alpha_{n,3N} u_{3N} = 0 \quad (n = 1, 2 \dots 3N).$$

Die Bedingung dafür, daß diese Gleichungen Werte für die u_n ergeben, die nicht sämtlich gleich Null sind, ist das Verschwinden der Determinante der Koeffizienten der u_n , also:

$$0 = \begin{vmatrix} \alpha_{1,1} + m_1 4\pi^2 \nu^2, & \alpha_{1,2}, & \dots, & \alpha_{1,3N} \\ \alpha_{2,1}, & \alpha_{2,2} + m_2 4\pi^2 \nu^2, & \dots, & \alpha_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{3N,1}, & \alpha_{3N,2}, & \dots, & \alpha_{3N,3N} + m_{3N} 4\pi^2 \nu^2 \end{vmatrix}$$

Bezeichnen wir $4\pi^2 \nu^2$ mit x und $\alpha_{n,1}/m_1$ mit $a_{n,1}$ usw., so können wir, nach Division jeder Zeile durch das in ihr vorkommende m_n , auch schreiben:

$$(4) \quad \begin{vmatrix} a_{1,1} + x, & a_{1,2}, & \dots, & a_{1,3N} \\ a_{2,1}, & a_{2,2} + x, & \dots, & a_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{3N,1}, & a_{3N,2}, & \dots, & a_{3N,3N} + x \end{vmatrix} = 0.$$

Denken wir uns diese Determinante entwickelt und nach Potenzen von x geordnet, so wird (4)

$$(5) \quad x^{3N} + A_1 x^{3N-1} + \dots + A_n x^{3N-n} + \dots + A_{3N-1} x + A_{3N} = 0,$$

wobei mit A_n der Koeffizient der $(3N - n)$ ten Potenz von x bezeichnet ist. Diese Koeffizienten A_n stehen mit den

Elementen $a_{i,k}$ der Determinante (4) in folgendem einfachen Zusammenhang. Bezeichnen wir die aus (4) durch Fortlassung der x entstehende Determinante:

$$\begin{vmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & \dots & a_{1,3N} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & \dots & a_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ a_{3N,1} & a_{3N,2} & \dots & a_{3N,3N} \end{vmatrix}$$

mit D_{3N} und die Summe aller ihrer möglichen Hauptunterdeterminanten n ter Ordnung mit D_n , so ist $A_n = D_n$.¹⁾ Es ist also z. B.

$$A_1 = D_1 = a_{1,1} + a_{2,2} + \dots + a_{3N,3N}$$

usw. bis $A_{3N} = D_{3N}$. Gleichung (5) wird also:

$$(5a) \quad x^{3N} + D_1 x^{3N-1} + \dots + D_n x^{3N-n} + \dots + D_{3N-1} x + D_{3N} = 0.$$

Das ist eine Gleichung $3N$ ten Grades für die Unbekannte $x = 4\pi^2 \nu^2$, deren $3N$ Wurzeln die mit $4\pi^2$ multiplizierten Quadrate der von uns gesuchten Eigenfrequenzen des Systems sind. Das heißt, was wir suchen, ist ja nur das Produkt dieser

1) Die Richtigkeit dieses Satzes sieht man leicht ein, wenn man in der Determinante (4) zu jedem der von x freien Elemente $+0$ hinsetzt, die so entstandene Determinante mit lauter zweigliedrigen Elementen in eine Summe von Determinanten mit lauter eingliedrigen Elementen zerlegt und dann immer die Determinanten, welche die gleiche Anzahl von Elementen x enthalten, zusammenfaßt. Z. B. ist:

$$\begin{vmatrix} a_{11} + x & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} + x & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} + x \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} + x & a_{12} + 0 & a_{13} + 0 \\ a_{21} + 0 & a_{22} + x & a_{23} + 0 \\ a_{31} + 0 & a_{32} + 0 & a_{33} + x \end{vmatrix} \\ = \begin{vmatrix} x & 0 & 0 \\ 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ a_{21} & x & 0 \\ a_{31} & 0 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x & a_{12} & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & a_{32} & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x & 0 & a_{13} \\ 0 & x & a_{23} \\ 0 & 0 & a_{33} \end{vmatrix} \\ + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{31} & a_{22} & 0 \\ a_{31} & a_{32} & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} \\ a_{31} & x & a_{23} \\ a_{31} & 0 & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x & a_{12} & a_{13} \\ 0 & a_{22} & a_{23} \\ 0 & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{23} \\ a_{31} & a_{22} & a_{33} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \\ = x^3 + x^2(a_{11} + a_{22} + a_{33}) \\ + x \left(\begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{21} & a_{23} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \right) + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix},$$

s. z. B. E. Pascal, Die Determinanten, p. 42. B. G. Teubner 1900.

Eigenfrequenzen, also das Produkt $\prod_{i=1}^{3N} x^i$ der $3N$ Wurzeln der Gleichung (5a). Nach einem bekannten Satze der elementaren Algebra ist aber dieses Produkt gleich dem mit $(-1)^{3N}$ multiplizierten Absolutglied der Gleichung (5a). Es ist also:

$$(6) \quad \prod_{i=1}^{3N} x^i = \prod_{i=1}^{3N} (2\pi\nu^i)^2 = \pm D_{3N} = |D_{3N}|,$$

da sich zeigen läßt, daß sämtliche Hauptunterdeterminanten gerader Ordnung von D_{3N} positiv, ungerader negativ sein müssen, falls die doppelte potentielle Energie

$$2\Phi = - \left(\sum_i^{1,N} \alpha_{ii} \xi_i^2 + \sum_{\substack{i,k \\ (i \neq k)}}^{1,N} \alpha_{ik} \xi_i \xi_k \right)$$

stets positiv sein soll.¹⁾ Daher wird nach (2) die Entropie des Systems:

$$(7) \quad S = 3kN - 3kN \ln \frac{h}{2\pi kT} - \frac{k}{2} \ln |D_{3N}|.$$

Somit ist die Bestimmung der Entropie eines beliebigen Systems elastisch gekoppelter Massenpunkte für hohe Temperaturen auf die verhältnismäßig einfache Aufgabe der Berechnung der ohne weiteres aus den Bewegungsgleichungen des Systems folgenden Determinante D_{3N} zurückgeführt.

Wir wollen uns jetzt noch von der Voraussetzung, daß unser System von außen festgehalten wird, befreien und annehmen, daß wir ein abgeschlossenes System vor uns haben, das sich als Ganzes kräftefrei bewegen kann. Wie wir wissen, besitzt ein solches System drei Freiheitsgrade der Translation und drei der Rotation, denen kein endlicher Wert der Frequenz entspricht, und es werden daher sechs der Wurzeln der Gleichung (5a) und somit auch die sechs letzten Koeffizienten D_{3N} bis D_{3N-5} gleich Null sein. Das Produkt der $3N-6$ von Null verschiedenen Wurzeln ist dann gleich D_{3N-6} , und die Entropie des Systems, soweit sie von Freiheitsgraden mit endlicher Frequenz herrührt, wird:

$$(7a) \quad S' = k(3N-6) - k(3N-6) \ln \frac{h}{2\pi kT} - \frac{k}{2} \ln |D_{3N-6}|.$$

Wir wollen nun der Vollständigkeit halber noch nachweisen, daß aus der Voraussetzung, daß unser System als

1) Vgl. z. B. H. Weber, Algebra 1, § 89. 2. Aufl. Braunschweig 1898.

Elementen $a_{i,k}$ der Determinante (4) in folgendem einfachen Zusammenhang. Bezeichnen wir die aus (4) durch Fortlassung der x entstehende Determinante:

$$\begin{vmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & \dots & a_{1,3N} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & \dots & a_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ a_{3N,1} & a_{3N,2} & \dots & a_{3N,3N} \end{vmatrix}$$

mit D_{3N} und die Summe aller ihrer möglichen Hauptunterdeterminanten n ter Ordnung mit D_n , so ist $A_n = D_n$.¹⁾ Es ist also z. B.

$$A_1 = D_1 = a_{1,1} + a_{2,2} + \dots + a_{3N,3N}$$

usw. bis $A_{3N} = D_{3N}$. Gleichung (5) wird also:

$$(5a) \quad x^{3N} + D_1 x^{3N-1} + \dots + D_n x^{3N-n} + \dots + D_{3N-1} x + D_{3N} = 0.$$

Das ist eine Gleichung $3N$ ten Grades für die Unbekannte $x = 4\pi^2 \nu^2$, deren $3N$ Wurzeln die mit $4\pi^2$ multiplizierten Quadrate der von uns gesuchten Eigenfrequenzen des Systems sind. Das heißt, was wir suchen, ist ja nur das Produkt dieser

1) Die Richtigkeit dieses Satzes sieht man leicht ein, wenn man in der Determinante (4) zu jedem der von x freien Elemente $+0$ hinzu setzt, die so entstandene Determinante mit lauter zweigliederigen Elementen in eine Summe von Determinanten mit lauter eingliedriger Elementen zerlegt und dann immer die Determinanten, welche die gleiche Anzahl von Elementen x enthalten, zusammenfaßt. Z. B. ist:

$$\begin{vmatrix} a_{11} + x & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} + x & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} + x \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} + x & a_{12} + 0 & a_{13} + 0 \\ a_{21} + 0 & a_{22} + x & a_{23} + 0 \\ a_{31} + 0 & a_{32} + 0 & a_{33} + x \end{vmatrix} \\ = \begin{vmatrix} x & 0 & 0 \\ 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ a_{21} & x & 0 \\ a_{31} & 0 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x & a_{12} & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & a_{32} & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x & 0 & a_{13} \\ 0 & x & a_{23} \\ 0 & 0 & a_{33} \end{vmatrix} \\ + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{31} & a_{32} & 0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} \\ a_{31} & 0 & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x & a_{12} & a_{13} \\ 0 & a_{22} & a_{23} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \\ = x^3 + x^2(a_{11} + a_{22} + a_{33}) \\ + x \left(\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \right) + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix},$$

s. z. B. E. Pascal, Die Determinanten, p. 42. B. G. Teubner 1900.

Eigenfrequenzen, also das Produkt $\prod x^e$ der $3N$ Wurzeln der Gleichung (5a). Nach einem bekannten Satze der elementaren Algebra ist aber dieses Produkt gleich dem mit $(-1)^{3N}$ multiplizierten Absolutglied der Gleichung (5a). Es ist also:

$$(6) \quad \prod x^e = \prod (2\pi\nu^e)^3 = \pm D_{3N} = |D_{3N}|,$$

da sich zeigen läßt, daß sämtliche Hauptunterdeterminanten gerader Ordnung von D_{3N} positiv, ungerader negativ sein müssen, falls die doppelte potentielle Energie

$$2\Phi = - \left(\sum_i^{1,N} \alpha_{ii} \xi_i^2 + \sum_{\substack{i,k \\ (i \neq k)}}^{1,N} \alpha_{ik} \xi_i \xi_k \right)$$

stets positiv sein soll.¹⁾ Daher wird nach (2) die Entropie des Systems:

$$(7) \quad S = 3kN - 3kN \ln \frac{h}{2\pi kT} - \frac{k}{2} \ln |D_{3N}|.$$

Somit ist die Bestimmung der Entropie eines beliebigen Systems elastisch gekoppelter Massenpunkte für hohe Temperaturen auf die verhältnismäßig einfache Aufgabe der Berechnung der ohne weiteres aus den Bewegungsgleichungen des Systems folgenden Determinante D_{3N} zurückgeführt.

Wir wollen uns jetzt noch von der Voraussetzung, daß unser System von außen festgehalten wird, befreien und annehmen, daß wir ein abgeschlossenes System vor uns haben, das sich als Ganzes kräftefrei bewegen kann. Wie wir wissen, besitzt ein solches System drei Freiheitsgrade der Translation und drei der Rotation, denen kein endlicher Wert der Frequenz entspricht, und es werden daher sechs der Wurzeln der Gleichung (5a) und somit auch die sechs letzten Koeffizienten D_{3N} bis D_{3N-5} gleich Null sein. Das Produkt der $3N-6$ von Null verschiedenen Wurzeln ist dann gleich D_{3N-6} , und die Entropie des Systems, soweit sie von Freiheitsgraden mit endlicher Frequenz herrührt, wird:

$$(7a) \quad S' = k(3N-6) - k(3N-6) \ln \frac{h}{2\pi kT} - \frac{k}{2} \ln |D_{3N-6}|.$$

Wir wollen nun der Vollständigkeit halber noch nachweisen, daß aus der Voraussetzung, daß unser System als

1) Vgl. z. B. H. Weber, Algebra 1, § 89. 2. Aufl. Braunschweig 1898.

Ganzes kräftefrei beweglich ist, tatsächlich das Verschwinden der Ausdrücke D_{3N} bis D_{3N-3} folgt. Zu diesem Zwecke führen wir zunächst eine andere für die folgenden Rechnungen bequemere Bezeichnungsweise ein, und zwar bezeichnen wir die Massen der N Punkte mit $m_1 \dots m_N$, ihre Verrückungen nach der x -, y - und z -Achse des kartesischen Koordinatensystems mit $\xi_1 \dots \xi_N$, $\eta_1 \dots \eta_N$, $\zeta_1 \dots \zeta_N$ und die Koeffizienten der ξ , η , ζ in den Bewegungsgleichungen mit α , β , γ . Dann lauten die $3N$ Bewegungsgleichungen des Systems:

$$(8) \quad \begin{cases} m_n \ddot{\xi}_n = \alpha_{3n-2,1} \xi_1 + \dots + \alpha_{3n-2,N} \xi_N + \beta_{3n-2,1} \eta_1 \\ \quad + \dots + \beta_{3n-2,N} \eta_N + \gamma_{3n-2,1} \zeta_1 + \dots + \gamma_{3n-2,N} \zeta_N, \\ m_n \ddot{\eta}_n = \alpha_{3n-1,1} \xi_1 + \dots + \alpha_{3n-1,N} \xi_N + \beta_{3n-1,1} \eta_1 \\ \quad + \dots + \beta_{3n-1,N} \eta_N + \gamma_{3n-1,1} \zeta_1 + \dots + \gamma_{3n-1,N} \zeta_N, \\ m_n \ddot{\zeta}_n = \alpha_{3n,1} \xi_1 + \dots + \alpha_{3n,N} \xi_N + \beta_{3n,1} \eta_1 \\ \quad + \dots + \beta_{3n,N} \eta_N + \gamma_{3n,1} \zeta_1 + \dots + \gamma_{3n,N} \zeta_N. \end{cases} \quad (n = 1, 2 \dots N).$$

Die allgemeinste infinitesimale Bewegung des Systems als Ganzen erhalten wir durch den Ansatz:

$$(9) \quad \begin{cases} \xi_n = \xi + q z_n - r y_n, \\ \eta_n = \eta + r x_n - p z_n, \\ \zeta_n = \zeta + p y_n - q x_n, \end{cases} \quad (n = 1, 2 \dots N)$$

wobei wir mit x_n , y_n , z_n die Koordinaten des n ten Punktes bezeichnen. Da bei der durch (9) dargestellten Bewegung des Systems keiner der Massenpunkte eine Beschleunigung erhalten soll, so müssen, wenn wir die in (9) angesetzten ξ_n , η_n , ζ_n in die Bewegungsgleichungen (8) einsetzen, deren sämtliche linke Seiten gleich Null werden. Das ergibt, da die Koeffizienten der 6 willkürlich wählbaren ξ , η , ζ , p , q , r in jeder der $3N$ Gleichungen einzeln gleich Null sein müssen, folgende $18N$ Gleichungen:

$$(10) \quad \sum_k^{1,N} \alpha_{ik} = 0, \quad \sum_k^{1,N} \beta_{ik} = 0, \quad \sum_k^{1,N} \gamma_{ik} = 0, \\ \sum_k^{1,N} (\gamma_{ik} y_k - \beta_{ik} z_k) = 0, \quad \sum_k^{1,N} (\alpha_{ik} z_k - \gamma_{ik} x_k) = 0, \quad \sum_k^{1,N} (\beta_{ik} x_k - \alpha_{ik} y_k) = 0 \\ (i = 1, 2 \dots 3N).$$

In der Determinante:

$$A_{3N} = \left(\prod_{i=1}^{3N} m_i \right)^3 \cdot D_{3N} = \begin{vmatrix} \alpha_{1,1} & \dots & \gamma_{1,N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{3N,1} & \dots & \gamma_{3N,N} \end{vmatrix}$$

bestehen also zwischen den $3N$ Elementen jeder Zeile sechs lineare Gleichungen. Wählen wir daher in der obigen Determinante 6 beliebige Spalten aus, so ist es stets möglich, in jeder Zeile die 6 den ausgewählten Spalten angehörigen Elemente der Zeile als lineare Funktionen der $(3N - 6)$ übrigen Elemente der Zeile auszudrücken, und zwar ist der lineare Zusammenhang für alle Zeilen der gleiche, wie ohne weiteres aus den Gleichungen (10) hervorgeht, die keine von i abhängigen Koeffizienten der Determinantenelemente enthalten. Wir können daher durch Multiplikation von $(3N - 6)$ -Spalten mit geeigneten, durch die Gleichungen (10) bestimmten Faktoren und Addition zu den übrigen 6 Spalten sämtliche Elemente letzterer zu Null machen. Folglich sind sämtliche Unterdeterminanten von A_{3N} und somit auch von D_{3N} von höherer als der $(3N - 6)$ ten Ordnung gleich Null, die Determinante D_{3N} ist vom Range $(3N - 6)$. Da nun die Ausdrücke D_{3N}, \dots, D_{3N-5} die Summen aller möglichen Hauptdeterminanten von D_{3N} von $3N$ -ter, ..., $(3N - 5)$ ter Ordnung sind, so sind sie sämtlich gleich Null, was zu beweisen war.

Bindimensionales Beispiel.

Wir wollen als einfaches Beispiel ein abgeschlossenes eindimensionales System von N gleichen Massenpunkten unter der vereinfachenden Annahme behandeln, daß immer nur unmittelbar benachbarte Punkte aufeinander Kräfte ausüben. Bezeichnen wir mit m die Masse eines Punktes und mit α die Konstante der elastischen Kraft, die der Abstandsänderung von zwei benachbarten Punkten entgegenwirkt, so lauten die Bewegungsgleichungen des Systems:

$$\begin{aligned} m \ddot{\xi}_1 &= \alpha (\xi_2 - \xi_1) &= -\alpha \xi_1 + \alpha \xi_2 \\ m \ddot{\xi}_2 &= \alpha (\xi_1 - \xi_2) + \alpha (\xi_3 - \xi_2) &= \alpha \xi_1 - 2\alpha \xi_2 + \alpha \xi_3 \\ &\vdots & \vdots \\ m \ddot{\xi}_N &= \alpha (\xi_{N-1} - \xi_N) &= \alpha \xi_{N-1} - \alpha \xi_N. \end{aligned}$$

Die Determinante D_N , die an Stelle von D_{3N} im dreidimensionalen Falle tritt, ergibt sich daraus zu:

$$D_N = \begin{vmatrix} -a & a & \dots & 0 \\ a & -2a & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & -a \end{vmatrix}, \text{ wobei } a = \frac{\alpha}{m} \text{ ist.}$$

Es ist $D_N = 0$, $D_{N-1} \neq 0$ in Übereinstimmung damit, daß unser System einen Freiheitsgrad der Translation besitzt. D_{N-1} ist leicht berechenbar. Es ist z. B. die n te Hauptunterdeterminante $(N-1)$ ter Ordnung von D_N gleich

$$\begin{vmatrix} -a & a & & \\ a & -2a & & \\ & & \ddots & \\ & & -2a & 0 \\ & & 0 & -2a \\ & & & & \ddots \\ & & & & & -a \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -a & a \\ a & -2a \\ & \ddots \\ & & -2a \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} -2a & a \\ a & -2a \\ & \ddots \\ & & -a \end{vmatrix}$$

wobei die erste Determinante des Produktes $(n-1)$ ter Ordnung, die zweite $(N-n)$ ter Ordnung ist. Indem wir in letzterer Determinante zu der ersten Spalte alle übrigen hinzuzuschieben, erhalten wir:

$$\begin{vmatrix} -2a & a \\ a & -2a \\ & \ddots \\ & & -a \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -a & a \\ 0 & -2a \\ & \ddots \\ & & -a \end{vmatrix} = -a \begin{vmatrix} -2a \\ & \ddots \\ & & -a \end{vmatrix}.$$

In gleicher Weise fortfahrend, ergibt sich der Wert der zweiten Determinante zu $(-a)^{N-n}$ und analog der Wert der ersten Determinante zu $(-a)^{n-1}$. Der Wert der n ten — und da n beliebig ist, einer jeden — Hauptunterdeterminante $(N-1)$ ter Ordnung von D_N ist also $(-a)^{N-n} \cdot (-a)^{n-1} = (-a)^{N-1}$, so daß die Summe aller möglichen solchen Determinanten

$$|D_{N-1}| = N \left(\frac{\alpha}{m} \right)^{N-1}$$

wird.¹⁾ Die Entropie des Systems ist demnach:

1) Nach Born-Kármán (l. c.) würde

$$\ln |D_{N-1}| = \ln \prod_e^{1, N-1} (2\pi \nu)^2 = \frac{N-1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln \left[2 \left(\frac{\alpha}{m} \right)^{1/2} \sin \frac{\varphi}{2} \right] d\varphi$$

$$= (N-1) \ln \frac{\alpha}{m}, \text{ also } |D_{N-1}| = \left(\frac{\alpha}{m} \right)^{N-1}$$

werden. Die — für die meisten Zwecke belanglose — Abweichung von dem obigen exakten Werte rührt daher, daß bei der B.-K.schen Methode das Spektrum des endlichen Systems durch das kontinuierliche des unendlich ausgedehnten approximiert wird.

$$S = k(N-1) - k(N-1) \ln \frac{h}{2\pi k T} - \frac{k}{2} (N-1) \ln \frac{\alpha}{m} - \frac{k}{2} \ln N \\ = (N-1) \left(k - k \ln \frac{h \nu_0}{k T} \right) - \frac{k}{2} \ln N,$$

wobei $\frac{(\alpha/m)^{1/2}}{2\pi} = \nu_0$ gesetzt ist.

An dieser Formel ist nun etwas zunächst sehr überraschend, nämlich das Auftreten des letzten Gliedes $k/2 \ln N$, welches besagt, daß die Entropie nicht proportional der Menge der Substanz ist, sondern noch explizit von dieser abhängt. Fügen wir z. B. zwei Stücke der gleichen Substanz, die N_1 und N_2 Atome enthalten, zu einem einzigen aus $N_1 + N_2$ Atomen bestehenden Stücke zusammen, so nimmt dabei die Entropie um den Betrag

$$k - k \ln \frac{h \nu_0}{k T} - k \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1 \cdot N_2}$$

zu. Hierbei sind nur die beiden ersten Glieder, in welchen die Änderung der Oberflächenentropie mit enthalten ist, von der Größe der zusammengefügteten Stücke unabhängig, dagegen nicht das dritte Glied. Obwohl die dadurch bedingte Abweichung von der Additivität der Entropie viel zu klein ist, um sich bei Experimenten bemerkbar zu machen, erscheint dieses Resultat paradox. Eine genauere Überlegung zeigt nun, daß diese Paradoxie nur durch die Unvollständigkeit unserer bisherigen Rechnungen verursacht wird, die darin besteht, daß wir nicht die gesamte Entropie unseres Systems berechnet haben, sondern nur den Anteil, der von Freiheitsgraden mit endlicher Frequenz herrührt. Wir wollen dieses Versäumnis jetzt nachholen und zunächst für das obige System die Entropie des Freiheitsgrades der Translation mit berücksichtigen. Damit diese Entropie einen endlichen Wert erhält, setzen wir voraus, daß sich das System nur innerhalb eines endlichen Volumens (Strecke) V , das wir der Einfachheit halber als groß gegen die Systemdimensionen annehmen, als Ganzes kräftefrei bewegen kann. Dann ist die Entropie s' des Freiheitsgrades der Translation, wie sich in Analogie zu dem ausführlich behandelten dreidimensionalen Fall¹⁾ ergibt, wenn wir mit $M = Nm$ die Gesamtmasse des Systems bezeichnen:

1) Vgl. O. Sackur, Ann. d. Phys. 40. p. 67. 1913; H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. p. 414; 39. p. 255. 1912; O. Stern, Phys. Zeitschr. 14. p. 629. 1913; H. Tetrode, Proc. Amsterdam 17. p. 1167. 1915.

$$\begin{aligned}
 s' &= k \ln V + \frac{3}{2} k - k \ln \frac{h}{(2\pi M k T)^{1/2}} \\
 &= k \ln V + \frac{3}{2} k - k \ln \frac{h}{(2\pi m k T)^{1/2}} + \frac{k}{2} \ln N.
 \end{aligned}$$

Somit ist die gesamte Entropie des Systems:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} S = S' + s' &= k \ln V + \frac{3}{2} k - k \ln \frac{h}{2\pi m k T^{1/2}} \\ &+ (N-1) \left(k - k \ln \frac{h \nu_0}{k T} \right). \end{aligned} \right.$$

Hierin tritt die Zahl der Atome des Systems nur noch als Faktor auf, so daß die Entropieänderung beim Zusammenfügen von zwei Stücken der Substanz unabhängig von der Größe der Stücke wird.

Die Rechnung läßt sich übrigens in ganz entsprechender Weise für ein System von N verschiedenen Atomen durchführen. Bezeichnen wir mit m_i die Masse des i ten Atoms und mit α_i die Konstante der zwischen dem i ten und $(i+1)$ ten Atom wirkenden elastischen Kraft, so wird:

$$D_N = \frac{1}{\prod_i^{1,N} m_i} \begin{vmatrix} -\alpha_1 & \alpha_1 & 0 & & \\ \alpha_1 & -\alpha_1 - \alpha_2 & \alpha_2 & & \\ 0 & \alpha_2 & -\alpha_2 - \alpha_3 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & -\alpha_{N-1} \end{vmatrix}$$

und nach einer analogen Rechnung wie oben:

$$D_{N-1} = \frac{\prod_i^{1,N-1} \alpha_i}{\prod_i^{1,N} m_i} \sum_i^{1,N} m_i = M \frac{\prod_i^{1,N-1} \alpha_i}{\prod_i^{1,N} m_i},$$

wobei wieder M die Gesamtmasse des Systems ist. Also tritt in S' ein Glied $-k/2 \ln M$ auf, das sich gegen das Glied $+k/2 \ln M$ in s' weghebt, und es wird die Gesamtentropie

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} S = S' + s' &= k \ln V + (N + \frac{1}{2}) k - k N \ln h + \\ &(N - \frac{1}{2}) k \ln (2\pi k T) - \frac{k}{2} \ln \frac{\prod_i^{1,N-1} \alpha_i}{\prod_i^{1,N} m_i} \end{aligned} \right.$$

unabhängig von der Gesamtmasse des Systems.

Unabhängigkeit der Gesamtentropie von der Masse und den Trägheitsmomenten des Systems.

Es läßt sich nun ganz allgemein für ein beliebiges System elastisch gekoppelter Massenpunkte zeigen, daß die durch die Freiheitsgrade der Translation und Rotation bedingte Abhängigkeit der Entropie des Systems von seiner Masse und seinen Trägheitsmomenten durch das Auftreten dieser Größen in dem Ausdruck für die Entropie der Freiheitsgrade mit endlicher Frequenz gerade kompensiert wird, so daß die gesamte Entropie von Masse und Trägheitsmomenten unabhängig wird. Dieses Verhalten ist eine direkte Folge der Impuls- und Momentensätze, die bewirken, daß in dem Determinanten- ausdruck für Π ν Masse und Trägheitsmomente als Faktoren auftreten.

Wir wollen den Beweis dafür zunächst für das allgemeinste eindimensionale System führen. Die Bewegungsgleichungen des aus N Atomen bestehenden Systems lauten:

$$X_n = m_n \ddot{\xi}_n = a_{n1} \xi_1 + \dots a_{nn} \xi_n + \dots a_{nN} \xi_N. \quad (n = 1, 2 \dots N)$$

Bezeichnen wir mit Δ_N die Determinante

$$\begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1N} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{N1} & \dots & a_{NN} \end{vmatrix} = D_N \cdot \prod_i^{1,N} m_i,$$

so gelten infolge der Bedingung, daß das System als Ganzes kräftefrei beweglich sei, für die a_{ik} folgende N Gleichungen:

$$(13) \quad \sum_k^{1,N} a_{ik} = 0. \quad (i = 1, 2 \dots N)$$

Ferner muß infolge des Impulssatzes $\sum_i^{1,N} X_i = 0$ sein, was, da die $\xi_1, \xi_2 \dots \xi_N$ unabhängig voneinander sind, die N Gleichungen

$$(13a) \quad \sum_k^{1,N} a_{ik} = 0 \quad (k = 1, 2 \dots N)$$

liefert. Aus (13) und (13a) folgt, daß alle Hauptunterdeterminanten $(N-1)$ ter Ordnung von Δ_N gleich sind. Denn wir können z. B. die zu a_{mm} komplementäre Unterdeterminante auf folgende Weise in die zu a_{nn} komplementäre umwandeln. Wir addieren zunächst zur n ten Spalte alle übrigen Spalten hinzu, wodurch infolge der Gleichungen (13) ihre Elemente,

nach Multiplikation mit -1 , in die der m ten Spalte verwandelt werden, und stellen dann durch Spaltenvertauschung die richtige Reihenfolge her. Sodann verwandeln wir mit Hilfe der Gleichungen (13a) durch Addition der übrigen Zeilen zur n ten ihre Elemente in die der m ten Zeile, multiplizieren mit -1 und erhalten so schließlich durch Zeilenvertauschung die zu a_{nn} komplementäre Unterdeterminante. Ein Zeichenwechsel findet insgesamt nicht statt, weil die Anzahl der Vertauschungen bei den Spalten und Zeilen die gleiche ist. Da n und m beliebig sind, sind alle Hauptunterdeterminanten $(N-1)$ ter Ordnung von Δ_N gleich. Bezeichne ich eine von ihnen mit Δ' , so ist die zu a_{nn} komplementäre Unterdeterminante von D_N gleich

$$\frac{m_n}{\prod_{i=1, N} m_i} \Delta'$$

und die Summe

$$D_{N-1} = \sum_i \frac{1}{m_i} m_i \frac{\Delta'}{\prod_{i=1, N} m_i} = M \frac{\Delta'}{\prod_{i=1, N} m_i}.$$

Daraus folgt:

$$S' = (N-1)k - (N-1)k \ln \frac{h}{2\pi k T} - \frac{k}{2} \ln \frac{\Delta'}{\prod_{i=1, N} m_i} - \frac{k}{2} \ln M,$$

andererseits ist:

$$s' = \frac{3}{2}k - k \ln \frac{h}{(2\pi k T)^{3/2}} + k \ln V + \frac{k}{2} \ln M.$$

Also ist die gesamte Entropie des Systems:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} S = S' + s' &= k \ln V + (N + \frac{1}{2})k - Nk \ln h + \\ &\quad (N - \frac{1}{2})k \ln (2\pi k T) - \frac{k}{2} \ln \frac{\Delta'}{\prod_{i=1, N} m_i} \end{aligned} \right.$$

unabhängig von M .

Im zweidimensionalen Fall schreiben wir die Bewegungsgleichungen für das allgemeinste aus N Massenpunkten bestehende System:

$$\begin{aligned} X_n &= m_n \ddot{\xi}_n = \alpha_{n1}^x \xi_1 + \dots + \alpha_{nN}^x \xi_N + \beta_{n1}^x \eta_1 + \dots + \beta_{nN}^x \eta_N, \\ Y_n &= m_n \ddot{\eta}_n = \alpha_{n1}^y \xi_1 + \dots + \alpha_{nN}^y \xi_N + \beta_{n1}^y \eta_1 + \dots + \beta_{nN}^y \eta_N. \end{aligned}$$

Dann wird die Determinante

$$A_{2N} = \begin{vmatrix} \alpha_{11}^x & \dots & \alpha_{1N}^x & \beta_{11}^x & \dots & \beta_{1N}^x \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{N1}^x & \dots & \alpha_{NN}^x & \beta_{N1}^x & \dots & \beta_{NN}^x \\ \alpha_{11}^y & \dots & \alpha_{1N}^y & \beta_{11}^y & \dots & \beta_{1N}^y \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{N1}^y & \dots & \alpha_{NN}^y & \beta_{N1}^y & \dots & \beta_{NN}^y \end{vmatrix} = D_{2N} \cdot \left(\prod_i m_i \right)^2.$$

Für die α_{ik} und β_{ik} gelten infolge der Bedingung, daß das System als Ganzes kräftefrei beweglich sei, die 6 N Gleichungen:

$$\sum_k^{1,N} \alpha_{ik}^x = 0, \quad \sum_k^{1,N} \beta_{ik}^x = 0, \quad \sum_k^{1,N} \alpha_{ik}^y = 0, \quad \sum_k^{1,N} \beta_{ik}^y = 0.$$

$$(15) \quad \begin{cases} \sum_k^{1,N} \alpha_{ik}^x y_k - \beta_{ik}^x x_k = 0, & \sum_k^{1,N} \alpha_{ik}^y y_k - \beta_{ik}^y x_k = 0 \\ (i = 1, 2 \dots N) \end{cases}$$

und infolge des Impuls- und Momentensatzes

$$\sum_i^{1,N} X_i = 0, \quad \sum_i^{1,N} Y_i = 0, \quad \sum_i^{1,N} X_i y_i - Y_i x_i = 0$$

die zu (15) entsprechenden 6 N Gleichungen:

$$(15a) \quad \begin{cases} \sum_i^{1,N} \alpha_{ik}^x = 0, & \sum_i^{1,N} \alpha_{ik}^y = 0, & \sum_i^{1,N} \beta_{ik}^x = 0, & \sum_i^{1,N} \beta_{ik}^y = 0 \\ \sum_i^{1,N} \alpha_{ik}^x y_i - \alpha_{ik}^y x_i = 0, & \sum_i^{1,N} \beta_{ik}^x y_i - \beta_{ik}^y x_i = 0. \\ (k = 1, 2 \dots N) \end{cases}$$

Aus (15) oder (15a) folgt zunächst, daß alle Unterdeterminanten von A_{2N} von höherer als $(2N - 3)$ ter Ordnung Null sind. Von den Hauptunterdeterminanten $(2N - 3)$ ter (und niedrigerer) Ordnung sind ferner alle, bei denen nicht mindestens ein Hauptelement α^x und β^y fehlt, ebenfalls gleich Null; zwischen den übrigen bestehen infolge (15) und (15a) folgende Beziehungen. Betrachten wir zunächst die Unterdeterminanten, bei denen an Hauptelementen zwei α^x und ein β^y fehlen. Dann sind alle, bei denen die gleichen α^x aber ein beliebiges β^y fehlen, gleich, da sie sich in der gleichen

Weise, wie wir es beim eindimensionalen Fall durchgeführt haben, ineinander umwandeln lassen. Bezeichnen wir ferner mit Δ_n^{lm} die Hauptunterdeterminante, in der die Elemente $\alpha_{ii}^x, \alpha_{mm}^x, \beta_{nn}^y$ fehlen, so können wir mit Hilfe der Gleichungen (15) und (15a) von

$$\Delta_n^{lm} \text{ zu } \Delta_n^{lp}$$

übergehen. Es ist nämlich nach (15):

$$(16) \quad \alpha_{im}^x = -\alpha_{ip}^x \frac{y_p - y_i}{y_m - y_i} - \dots + \dots, \quad (i = 1, 2 \dots N)$$

wobei die Punkte die anderen Elemente der i ten Zeile von Δ_n^{lm} , mit analogen Faktoren wie α_{ip}^x multipliziert, bedeuten, und die gleiche Beziehung gilt für die α_{im}^y . Indem wir also die p te Spalte von Δ_n^{lm} , und somit auch Δ_n^{lm} selbst, mit $-\frac{y_p - y_i}{y_m - y_i}$ multiplizieren und zu ihr die anderen mit den durch 16) bestimmten Faktoren multiplizierten Spalten hinzuaddieren, verwandeln wir alle Elemente der p ten Spalte in die entsprechenden der m ten Spalte, die wir schließlich durch Spaltenvertauschung in die richtige Reihenfolge bringen. Da nun nach (15a) für die i te Spalte die Gleichung

$$(16a) \quad \alpha_{mi}^x = -\alpha_{pi}^x \frac{y_p - y_i}{y_m - y_i} \dots + \dots \quad (i = 1, 2 \dots N)$$

gilt und die gleiche Beziehung für die β_{mi}^x besteht, können wir die gleiche Operation wie soeben mit den Spalten jetzt mit den Zeilen vornehmen und erhalten so schließlich die Beziehung:

$$\Delta_n^{lm} \frac{(y_p - y_i)^2}{(y_m - y_i)^2} = \Delta_n^{lp}.$$

Auf gleichem Wege erhalten wir:

$$\Delta_n^{lp} \frac{(y_q - y_p)^2}{(y_i - y_p)^2} = \Delta_n^{pq},$$

so daß wir schließlich, unter Berücksichtigung des oben über β_{nn}^y Gesagten, zu der Beziehung kommen:

$$\frac{\Delta_n^{lm}}{(y_m - y_i)^2} = \frac{\Delta_{pq}^{pq}}{(y_q - y_p)^2} = \Delta'',$$

wobei die Indizes l, m, n und p, q, r beliebige Werte zwischen 1 und N haben können, falls nur $l \neq m$ und $p \neq q$ ist. Die entsprechenden Beziehungen bestehen natürlich auch zwischen den Hauptunterdeterminanten, bei denen an Hauptelementen ein α^x und zwei β^y fehlen, d. h. es ist

$$\frac{\Delta_{lm}^n}{(x_m - x_l)^2} = \frac{\Delta_{pq}^r}{(x_q - x_p)^2} = \text{konst.}$$

Schließlich läßt sich in derselben Weise zeigen, daß

$$\frac{\Delta_{lm}^r}{(x_m - x_l)^2} = \frac{\Delta_{mp}^{lp}}{(y_p - y_l)^2}, \text{ also konst.} = \Delta'' \text{ ist.}$$

Da wir nun aus einer Unterdeterminante $(2N - 3)$ ter Ordnung von Δ_{2N} die entsprechende von D_{2N} durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{m_l m_m m_n}{\left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^2}$ erhalten, wobei l, m, n

die Indizes der in der betreffenden Unterdeterminante fehlenden Zeilen sind, so erhalten wir die Summe aller Hauptunterdeterminanten $(2N - 3)$ ter Ordnung von D_{2N} folgendermaßen. Die Summe der N Hauptunterdeterminanten $(2N - 3)$ ter Ordnung, in der die Elemente α_{ll}^x und α_{nn}^x fehlen, ist:

$$\frac{(m_l + m_m + \dots m_n)}{\left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^2} m_l m_n \Delta_{lp}^{lm} = \frac{M}{\left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^2} m_l m_n (y_n - y_l)^2 \Delta''.$$

Die Summe aller derjenigen, in denen überhaupt zwei Hauptelemente α^x fehlen, erhalten wir, indem wir sowohl l als n alle Werte von 1 bis N durchlaufen lassen, wobei stets $l \neq n$ sein muß. Diese Summe, die aus $N \cdot \binom{N}{2}$ Summanden besteht, ist daher:

$$\frac{M}{\left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^2} \cdot \sum_{l,n}^{1,N} m_l m_n (y_n - y_l)^2 \cdot \Delta''.$$

Den gleichen Ausdruck, in dem nur x an Stelle von y tritt, erhalten wir für die Summe der Hauptunterdeterminanten, in denen zwei Hauptelemente β^y fehlen. Somit wird die gesamte Summe

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} D_{2N-3} &= M \cdot \sum_{i,n}^{1,N} m_i m_n [(x_n - x)^2 + (y_n - y)^2] \cdot \frac{\Delta''}{\left(\sum_i^{1,N} m_i\right)^2} \\ &= M \cdot \sum_{i,n}^{1,N} m_i m_n r_{in}^2 \cdot \frac{\Delta''}{\left(\sum_i^{1,N} m_i\right)^2}, \end{aligned} \right.$$

wobei r_{in} die Entfernung der beiden Massenpunkte i und n bedeutet.

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß

$$\sum_{i,n}^{1,N} m_i m_n r_{in}^2 = M \cdot J$$

ist, falls J das Trägheitsmoment des Systems um die durch den Schwerpunkt gehende Achse ist. Bezeichnen wir nämlich mit \bar{x} und \bar{y} die Koordinaten des Schwerpunktes, so ist:

$$J = \sum_i^{1,N} m_i [(x_i - \bar{x})^2 + (y_i - \bar{y})^2].$$

Nun ist:

$$\begin{aligned} \sum_i^{1,N} m_i (x_i - \bar{x})^2 &= \sum_i^{1,N} m_i x_i^2 - 2\bar{x} \sum_i^{1,N} m_i x_i + \bar{x}^2 \sum_i^{1,N} m_i \\ &= \sum_i^{1,N} m_i x_i^2 - \frac{\left(\sum_i^{1,N} m_i x_i\right)^2}{\sum_i^{1,N} m_i} = \frac{\sum_i^{1,N} m_i \cdot \sum_i^{1,N} m_i x_i^2 - \left(\sum_i^{1,N} m_i x_i\right)^2}{M}. \end{aligned}$$

Fassen wir nun im Zähler diejenigen Summanden, die den gemeinsamen Faktor $m_i m_n$ enthalten, zusammen, so erhalten wir:

$$m_i m_n x_n^2 + m_n m_i x_i^2 - 2 m_i m_n x_i x_n = m_i m_n (x_n - x_i)^2.$$

Daher ist der ganze Zähler gleich

$$\sum_{i,n}^{1,N} m_i m_n (x_n - x_i)^2,$$

und es ist

$$(18) \quad \sum_i^{1,N} m_i (x_i - \bar{x})^2 = \frac{\sum_{i,n}^{1,N} m_i m_n (x_n - x_i)^2}{M}.$$

Da das Gleiche für die y -Achse gilt, so ist

$$J = \frac{\sum_{i,n}^{1,N} m_i m_n [(x_n - x_i)^2 + (y_n - y_i)^2]}{M},$$

also

$$MJ = \sum_{i,n}^{1,N} m_i m_n r_{i,n}^2,$$

was wir beweisen wollten. Somit wird nach (17):

$$D_{2N-3} = M^2 J \frac{A''}{\left(\frac{1,N}{H m_i}\right)^2}$$

und die Entropie

$$S' = (2N-3) \left(k - k \ln \frac{h}{2\pi k T} \right) - \frac{k}{2} \ln \frac{A''}{\left(\frac{1,N}{H m_i}\right)^2} - \frac{k}{2} \ln M^2 J.$$

Andererseits ist¹⁾:

$$s' = k \ln 2\pi V + \frac{5}{2} k - k \ln \frac{h^3}{(2\pi k T)^{3/2}} + \frac{k}{2} \ln M^2 J.$$

Also ist die gesamte Entropie des Systems:

$$(19) \left\{ \begin{aligned} S = S' + s' &= k \ln 2\pi V + (2N - \frac{1}{2}) k - 2N k \ln h \\ &+ (2N - \frac{3}{2}) k \ln (2\pi k T) - \frac{k}{2} \ln \frac{A''}{\left(\frac{1,N}{H m_i}\right)^2} \end{aligned} \right.$$

wiederum unabhängig von Masse und Trägheitsmoment.

In analoger Weise läßt sich schließlich für das allgemeinste dreidimensionale System zeigen lassen, daß die von den 3 Freiheitsgraden der Translation und den 3 Freiheitsgraden der Rotation herrührende Abhängigkeit der Entropie von dem Ausdruck $M^3 \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3$, wobei J_1, J_2, J_3 die drei Hauptträgheitsmomente durch den Schwerpunkt sind, dadurch aufgehoben wird, daß $M^3 \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3$ als Faktor aus D_{3N-6} abge sondert werden kann. Die Durchführung der etwas umständlichen Rechnung soll hier nur kurz angegeben werden.

Bezeichnen wir mit T_x, T_y, T_z die Trägheitsmomente und mit U_x, U_y, U_z die Deviationsmomente um drei Achsen durch den Schwerpunkt des Systems, die den Achsen des zugrunde gelegten Koordinatensystems parallel sind, so sind J_1, J_2, J_3 die drei Wurzeln der Gleichung²⁾:

$$\begin{vmatrix} T_x - J & -U_z & -U_y \\ -U_z & T_y - J & -U_x \\ -U_y & -U_x & T_z - J \end{vmatrix} = 0, \text{ also ist } J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 = \begin{vmatrix} T_x - U_z - U_y \\ -U_z & T_y - U_x \\ -U_y & -U_x & T_z \end{vmatrix}$$

1) Vgl. die Zitate p. 245, sowie O. Stern, Ann. d. Phys. **44**, p. 521. 1914.

2) s. z. B. Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik **1**, p. 349. 1914.

Entwickeln wir diesen Ausdruck und führen wir die Größen $\Theta_x = \sum_i^{1,N} m_i (x_i - \bar{x})^2$ und analog Θ_y und Θ_z ein, so ergibt eine leichte Umformung:

$$J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 = T_x (\Theta_y \Theta_z - U_x^2) + T_y (\Theta_x \Theta_z - U_y^2) + T_z (\Theta_x \Theta_y - U_z^2) + 2 (\Theta_x \Theta_y \Theta_z - U_x U_y U_z).$$

Nun ist nach (18):

$$M \Theta_x = \sum_{i,k}^{1,N} m_i m_k (x_i - x_k)^2, \dots$$

und ebenso ist;

$$M U_x = \sum_{i,k}^{1,N} m_i m_k (y_i - y_k) (z_i - z_k), \dots$$

Also ist:

$$\begin{aligned} M^2 (\Theta_y \Theta_z - U_x^2) &= \sum_{i,k,l,m}^{1,N} m_i m_k m_l m_m [(y_i - y_k)^2 (z_l - z_m)^2 - (y_l - y_m) \\ &\quad (z_i - z_k) (y_l - y_m) (z_l - z_m)] \\ &= \sum_{i,k}^{1,N} m_i m_k m_l m_m [(y_i - y_k) (z_l - z_m) - (y_l - y_m) \\ &\quad (z_i - z_k)]^2 \end{aligned}$$

und:

$$\begin{aligned} 2 M^2 (\Theta_x \Theta_y \Theta_z - U_x U_y U_z) &= \sum_{i,k,l,m,n,o}^{1,N} m_i m_k m_l m_m m_n m_o [2 (x_i - x_k)^2 \\ &\quad (y_l - y_m)^2 (z_n - z_o)^2 - 2 (y_l - y_k) (z_i - z_k) (z_l - z_m) (x_i - x_m) (x_n - x_o) \\ &\quad (y_n - y_o)] = \sum_{i,k,l,m,n,o}^{1,N} m_i m_k m_l m_m m_n m_o [(x_i - x_k) (y_l - y_m) (y_n - y_o) \\ &\quad - (x_l - x_m) (y_n - y_o) (z_i - z_k)]^2. \end{aligned}$$

Somit wird:

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} M^3 J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 &= \sum_{i,k,l,m,n,o}^{1,N} m_i m_k m_l m_m m_n m_o \{ [(y_l - y_k) (z_l - z_m) \\ &\quad - (y_l - y_m) (z_i - z_k)]^2 \cdot [(y_n - y_o)^2 + (z_n - z_o)^2] + [(z_l - z_k) \\ &\quad (x_l - x_m) - (z_l - z_m) (x_i - x_k)]^2 \cdot [(z_n - z_o)^2 + (x_n - x_o)^2] \\ &\quad + [(x_i - x_k) (y_l - y_m) - (x_l - x_m) (y_i - y_k)]^2 \cdot [(x_n - x_o)^2 \\ &\quad + (y_n - y_o)^2] + [(x_l - x_k) (y_l - y_m) (z_n - z_o) - (x_l - x_m) \\ &\quad (y_n - y_o) (z_i - z_k)]^2 \} \end{aligned} \right.$$

In der Determinante — die Bezeichnungen sind im folgenden analog dem zweidimensionalen Fall —:

$$\Delta_{3N} = D_{3N} \cdot \left(\prod_i^{1,N} m_i \right)^3 = \begin{vmatrix} \alpha_{11}^x & \dots & \gamma_{1N}^x \\ \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{N1}^x & \dots & \gamma_{NN}^x \end{vmatrix}$$

bestehen nun zwischen den $3N$ Elementen einer jeden Zeile die sechs linearen Gleichungen (11), so daß man nach Eliminierung von fünf beliebigen Elementen eine lineare Gleichung zwischen den $(3N-5)$ übrigen erhält. Die gleichen Beziehungen gelten infolge der Impulssätze für die Elemente der Spalten. Wir können daher, genau so wie oben, solche Hauptunterdeterminanten $(3N-6)$ ter Ordnung, in denen fünf gleiche Hauptelemente fehlen, ineinander umwandeln. Somit lassen sich überhaupt alle möglichen Hauptunterdeterminanten $(3N-6)$ ter Ordnung ineinander überführen und sind gleich ein und derselben Determinante Δ''' , multipliziert mit bestimmten aus den Koeffizienten der Gleichungen (11), x_n, y_n, z_n , gebildeten Faktoren. Die Durchführung der elementaren — dem zweidimensionalen Fall ganz analogen — Rechnung zeigt, daß diese Faktoren gerade die in (20) auftretenden Ausdrücke sind. Bezeichnen wir also irgendeine dieser Unterdeterminanten, dividiert durch den zu ihr gehörigen Faktor, z. B.

$$\frac{\Delta_{ik}^{im}}{\Delta_{no}^{no}} = \frac{[(x_i - x_m)(y_n - y_o)(z_i - z_o) - (x_n - x_o)(y_i - y_o)(z_i - z_m)]^2}{(3N-6)!}$$

mit Δ''' , so ist die Summe aller möglichen Hauptunterdeterminanten $(3N-6)$ ter Ordnung von D_{3N} :

$$D_{3N-6} = M^3 \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 \frac{\Delta'''}{\left(\frac{1}{H} m_i\right)^3}.$$

Folglich ist nach (7a):

$$S' = (3N-6) \left(k - k \ln \frac{h}{2\pi k T} \right) - \frac{k}{2} \ln \frac{\Delta'''}{\left(\frac{1}{H} m_i\right)^3} - \frac{k}{2} \ln M^3 \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3.$$

Andererseits ist:

$$s' = k \ln 8\pi^2 V + 4k - k \ln \frac{h^3}{(2\pi k T)^3} + \frac{k}{2} \ln M^3 \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3.$$

Also ist die gesamte Entropie des Systems:

$$(21) \left\{ \begin{aligned} S = s' + S' &= k \ln 8\pi^2 V + (3N-2)k + 3Nk \ln h \\ &+ (3N-3)k \ln 2\pi k T - \frac{k}{2} \ln \frac{\Delta'''}{\left(\frac{1}{H} m_i\right)^3}, \end{aligned} \right.$$

unabhängig von Gesamtmasse und Trägheitsmomenten.

Wollte man, wie beim eindimensionalen Beispiel, beweisen, daß die Entropieänderung beim Zusammenfügen zweier Stücke unabhängig von deren Größe ist, so müßte man wieder bestimmte Annahmen über die Wirkungsweite der Molekularkräfte machen, z. B. wie oben, daß nur unmittelbar benachbarte Massenpunkte aufeinander Kräfte ausüben.

Schließlich sei noch kurz bemerkt, daß sich die obigen Rechnungen auch umgekehrt zur Ableitung der sog. Entropiekonstanten verwenden lassen. Man geht etwa von *zwei* Systemen bei tiefer Temperatur, bei der die Entropie der Freiheitsgrade mit endlicher Frequenz gleich Null ist, aus, erwärmt sie dann soweit, bis auch für diese Freiheitsgrade die klassische Molekulartheorie gilt, und fügt sie zu *einem* System zusammen, welches man zum Schluß wieder auf die tiefe Temperatur abkühlt. Man erhält dann für die hierbei auftretende Entropieänderung den richtigen Sackur-Tetrode'schen Ausdruck.

Tiefere Temperaturen.

Um die Entropie des Systems auch für tiefere Temperaturen, bei denen die Vernachlässigung von $h\nu/kT$ gegen 1 nicht mehr erlaubt ist, zu berechnen, bedienen wir uns einer Methode, welche die Weiterbildung eines von H. Thirring¹⁾ benutzten Verfahrens darstellt, und entwickeln S in eine Reihe. Ist

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

die Energie eines Freiheitsgrades mit der Frequenz ν , und bezeichnen wir vorübergehend $h\nu/kT$ mit x , so wird unter Benutzung der schon mehrfach²⁾ hierfür verwendeten Reihe:

$$(22) \quad \frac{x}{e^x - 1} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{B_2}{2!} x^2 - \frac{B_4}{4!} x^4 + \frac{B_6}{6!} x^6 - + \dots,$$

in der die B_i die Bernoullischen Zahlen sind, die Energie

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} E &= h\nu \frac{x}{e^x - 1} = h\nu \\ \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{B_2}{2!} x - \frac{B_4}{4!} x^3 + \frac{B_6}{6!} x^5 - + \dots \right) &= h\nu F(x). \end{aligned} \right.$$

Da Reihe (22) für alle Werte von $|x| < 2\pi$ konvergiert, so konvergiert Reihe (23) für alle Werte von $T > h\nu/2\pi k$.

1) H. Thirring, Physik. Zeitschr. 14. p. 867. 1913.

2) H. Thirring. l. c.; P. Debye, l. c.

Bezeichnen wir nun mit T eine Temperatur, die letzterer Bedingung genügt, mit T_∞ eine sehr hohe Temperatur, und mit s und s_∞ die Entropie des Freiheitsgrades bei diesen Temperaturen, so wird:

$$\begin{aligned} s &= s_\infty + \int_{T_\infty}^T \frac{dE}{dT} \frac{1}{T} dT = s_\infty + k \int_{x_\infty}^x \frac{dF(x)}{dx} x dx \\ &= k - k \ln x_\infty - k \ln \frac{x}{x_\infty} + k \\ &\quad \left[\frac{1}{2} \frac{B_2}{2!} x^2 - \frac{3}{4} \frac{B_4}{4!} x^4 + \frac{5}{6} \frac{B_6}{6!} x^6 - + \dots \right]. \end{aligned}$$

Indem wir nun wieder x durch $h\nu/kT$ ersetzen und über alle Freiheitsgrade unseres Systems summieren, erhalten wir für seine Entropie:

$$\begin{aligned} S' &= (3N-6)k - (3N-6)k \ln \frac{h}{kT} - k \ln \prod \nu_e^{1,3N-6} \\ &+ k \left[\frac{1}{2} \frac{B_2}{2!} \left(\frac{h}{kT} \right)^2 \sum_e \nu_e^2 - \frac{3}{4} \frac{B_4}{4!} \left(\frac{h}{kT} \right)^4 \sum_e \nu_e^4 \right. \\ &\quad \left. + \frac{5}{6} \frac{B_6}{6!} \left(\frac{h}{kT} \right)^6 \sum_e \nu_e^6 - + \dots \right]. \end{aligned}$$

Die hier auftretenden Summen der geraden Potenzen aller Frequenzen des Systems lassen sich aber, genau so wie es bei $\prod \nu_e^{1,3N-6}$ der Fall war, durch die Koeffizienten D_n der Gleichung (5a) ausdrücken, deren Wurzeln $x_1, x_2 \dots x_{3N}$ ja die Quadrate der mit 2π multiplizierten Eigenfrequenzen $\nu_1, \nu_2, \dots \nu_{3N}$ sind. Nach den Newtonschen Formeln, die wir in Determinantenform schreiben, ist nämlich:

$$\begin{aligned} \sum_e x_e^{1,3N} &= -D_1 = (2\pi)^2 \sum_e \nu_e^2, \\ \sum_e x_e^2 &= \begin{vmatrix} D_1 & 1 \\ 2D_2 & D_1 \end{vmatrix} = (2\pi)^4 \sum_e \nu_e^4, \\ \sum_e x_e^3 &= - \begin{vmatrix} D_1 & 1 & 0 \\ 2D_2 & D_1 & 1 \\ 3D_3 & D_2 & D_1 \end{vmatrix} = (2\pi)^6 \sum_e \nu_e^6 \\ &\text{usw.,} \end{aligned}$$

wobei infolge des über die Vorzeichen der D_i zu Formel 6) Gesagten die Summen immer gleich den Absolutwerten der

Determinanten aus den D_i sind. Zusammenfassend können wir demnach aus dem Vorhergehenden folgende Vorschrift für die Berechnung der Entropie eines abgeschlossenen Systems von N elastisch gekoppelten Massenpunkten für solch hohe Temperaturen, daß für die größte vorkommende Frequenz

$$T > \frac{h \nu}{2 \pi k}$$

ist, herleiten: Man bilde aus den $3N$ Bewegungsgleichungen des Systems die Determinante:

$$D_{3N} = \begin{vmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,3N} \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \cdot \\ a_{3N,1} & \dots & a_{3N,3N} \end{vmatrix}$$

Bezeichnet man dann mit D_n die Summe aller möglichen Hauptunterdeterminanten n ter Ordnung von D_{3N} , so ist die von Freiheitsgraden mit endlicher Frequenz herrührende Entropie des Systems:

$$(24) \left\{ \begin{aligned} S' &= (3N-6)k - (3N-6)k \ln \frac{h}{2\pi k T} - \frac{k}{2} \ln |D_{3N-6}| \\ &+ k \left[\frac{1}{2} \frac{B_2}{2!} \left(\frac{h}{2\pi k T} \right)^2 \left| \begin{matrix} D_1 \\ 2 D_2 \end{matrix} \right| - \frac{3}{4} \frac{B_4}{4!} \left(\frac{h}{2\pi k T} \right)^4 \left| \begin{matrix} D_1 & 1 \\ 2 D_2 & D_1 \end{matrix} \right| \right. \\ &\left. - \frac{5}{6} \frac{B_6}{6!} \left(\frac{h}{2\pi k T} \right)^6 \left| \begin{matrix} D_1 & 1 & 0 \\ 2 D_2 & D_1 & 1 \\ 3 D_3 & D_2 & D_1 \end{matrix} \right| - \dots \right]. \end{aligned} \right.$$

Auch der temperaturabhängige Anteil der Energie E' und der freien Energie $F' = E' - T S'$ läßt sich, wie aus (23) folgt, als Funktion der D_n darstellen. Es ist:

$$(25) \left\{ \begin{aligned} E' &= k T \left[(3N-6) + \frac{B_2}{2!} \left(\frac{h}{2\pi k T} \right)^2 \left| \begin{matrix} D_1 \\ 2 D_2 \end{matrix} \right| \right. \\ &\left. - \frac{B_4}{4!} \left(\frac{h}{2\pi k T} \right)^4 \left| \begin{matrix} D_1 & 1 \\ 2 D_2 & D_1 \end{matrix} \right| - \dots \right] \end{aligned} \right.$$

und

$$(26) \left\{ \begin{aligned} F' &= (3N-6)k T \ln \frac{h}{2\pi k T} + \frac{k}{2} T \ln |D_{3N-6}| \\ &+ k T \left[\frac{1}{2} \frac{B_2}{2!} \left(\frac{h}{2\pi k T} \right)^2 \left| \begin{matrix} D_1 \\ 2 D_2 \end{matrix} \right| \right. \\ &\left. - \frac{1}{4} \frac{B_4}{4!} \left(\frac{h}{2\pi k T} \right)^4 \left| \begin{matrix} D_1 & 1 \\ 2 D_2 & D_1 \end{matrix} \right| - \dots \right]. \end{aligned} \right.$$

Schluß.

Durch die im vorhergehenden entwickelte Methode wird das Problem, die Entropie eines beliebigen Systems elastisch gekoppelter Massenpunkte für nicht zu tiefe Temperaturen streng zu berechnen, auf die Aufgabe, bestimmte Determinanten zu berechnen, zurückgeführt. Da nach unseren jetzigen Anschauungen alle festen Stoffe derartige Systeme sind, besteht hiernach die physikalische Aufgabe bei der Berechnung der Entropie fester Stoffe von beliebiger Zusammensetzung, Gestalt und Oberfläche nur noch in der Aufstellung des passenden molekularmechanischen Modells, aus dem die Bewegungsgleichungen und somit die Determinante D_{3N} ohne weiteres folgen. Es ist daher anzunehmen, daß die vorliegende Methode nicht nur für die Theorie der festen Lösungen, in welcher ohne sie wohl eine strenge Behandlung der meisten Spezialfälle überhaupt ausgeschlossen wäre, sondern auch für manche anderen Probleme, die durch die bisherigen Methoden nicht lösbar sind, sich fruchtbar erweisen wird. Ich denke dabei u. a. besonders an die Frage der Oberflächenentropie, d. h. der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung.¹⁾ Um diese Größe für einen einatomigen regulär kristallisierten Stoff bei hohen Temperaturen zu erhalten, könnte man — z. B. unter Zugrundelegung des von Born und Kármán²⁾ benutzten Modells oder eines noch einfacheren — etwa folgendermaßen verfahren. Man denkt sich N Atome des Stoffes zunächst zu einem rechtwinkligen Parallelepipet mit den Kantenlängen a, b, c , sodann zu einem mit den Kantenlängen a', b', c' angeordnet. Wählt man nun die Kantenlängen so, daß $a + b + c = a' + b' + c'$ ist, so enthalten beide Anordnungen die gleiche Anzahl Eck- und Kantenmoleküle, dagegen Oberflächenmoleküle in verschiedener Zahl. Enthält etwa die erste Anordnung n Oberflächenmoleküle mehr als die zweite, und berechnen wir D'' für die erste zu D , für die zweite zu D' , so ist $k/2 \ln D/D'$ die Entropiezunahme bei Umwandlung aus der ersten Anordnung in die zweite, d. h. wenn wir n Atome aus dem Innern an die Oberfläche schaffen, nimmt die Entropie um den obigen Betrag zu.

1) Vgl. hierzu die Arbeiten von Madelung u. Born-Courant, Physik. Zeitschr. 14 p. 729 u. 731. 1913.

2) M. Born u. Th. v. Kármán, l. c.

Wählen wir n gleich der Zahl der in einem Quadratcentimeter Oberfläche enthaltenen Atome, so ist $k/2 \ln D/D'$ der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung, eine von der Temperatur unabhängige Funktion der Elastizitätskonstanten. Allerdings kann unter Umständen in dem Ausdruck $k/2 \ln D/D'$ auch eine infolge der reinen Gestaltsänderung auftretende Entropiezunahme enthalten sein, doch ist diese dann leicht zu eliminieren. Schwieriger liegt die Sache bei dem praktisch allein interessanten Falle der Flüssigkeiten, also der Ableitung des Gesetzes von Eötvös, weil wir für diese kein molekularmechanisches Modell besitzen. Jedenfalls würde man in diesem Falle am besten so vorgehen, daß man eine regelmäßige dichte Kugelhäufenlagerung der Atome voraussetzt und annimmt, daß zwischen den Mittelpunkten benachbarter Atome eine quasi-elastische Zentralkraft der Änderung des — überall gleichen — Abstandes entgegenwirkt. Leider ist es mir bisher nicht gelungen, die hier auftretenden Determinanten auszurechnen. Ich hoffe, daß die Mathematiker sich dieses dankbaren, rein rechnerischen Problems annehmen werden.

Zusammenfassung.

Das Resultat der vorliegenden Arbeit läßt sich kurz etwa dahin zusammenfassen, daß gezeigt wird:

Um für nicht allzu tiefe Temperaturen die Entropie eines beliebigen, aus elastisch gekoppelten Massenpunkten bestehenden Systems von n Freiheitsgraden vollständig streng zu berechnen, ist es nicht nötig, die Eigenfrequenzen des Systems einzeln zu berechnen, d. h. eine Gleichung n ten Grades aufzulösen, sondern es genügt, bestimmte symmetrische Funktionen dieser Eigenfrequenzen, d. h. eine Determinante n ten Grades bzw. ihre Hauptunterdeterminanten zu berechnen, eine Aufgabe, die im Gegensatz zur ersterwähnten prinzipiell stets lösbar ist. Ferner wird festgestellt, daß die gesamte Entropie des Systems von seiner Masse und seinen Trägheitsmomenten unabhängig ist. Schließlich wird auf die Bedeutung der Methode für die exakte Theorie der Oberflächenspannung hingewiesen,

Lomsha, Juli 1916.

(Eingegangen 2. August 1916.)

2. Zur Statistik des Bohrschen Wasserstoffatommodells; von Karl F. Herzfeld.

I. Einleitung.

Bis vor kurzer Zeit war das am meisten benützte Atommodell das Thomsonsche. Nach diesem besteht das einfachste Atom aus einer gleichmäßig positiv geladenen Kugel, in der ein Elektron quasilastische Schwingungen ausführt. Zahlreiche Eigenschaften dieses Modells sind gut bekannt, darunter auch seine Statistik, d. h. die Berechnung der Wahrscheinlichkeit, die den verschiedenen Werten der Schwingungsenergie zukommt, und damit auch die spezifische Wärme der Schwingung. Im Jahre 1912 hat Bohr¹⁾ ein neues Atommodell aufgestellt, das eine Reihe von Erscheinungen besser erklärt als das alte. Nun war noch die Statistik des neuen Modells zu geben. Die Prinzipien, nach denen vorzugehen war, sind bekannt, doch ergab sich eine Schwierigkeit.²⁾ In allen anderen bisher behandelten Fällen traten die Energiewerte, denen bei einer Abzählung hohe Nummern entsprechen,

infolge des Faktors $e^{-\frac{E_n}{kT}}$ selten auf, da hier E_n mit n ins Unendliche geht. Beim Bohrschen Modell dagegen entsprechen den großen Bahnen mit hohen Nummern endliche Energiewerte, so daß die großen Bahnen auf andere Weise selten gemacht werden müssen. Dies geschieht durch die Nachbaratome.

Mit der so erhaltenen Statistik ließ sich auch direkt die Dissoziation des Wasserstoffatoms in positives Ion und Elektron berechnen. Das war deshalb wichtig, weil sich Zweifel erhoben hatten, ob man die Entropiekonstante des Elektronen-

1) H. Bohr, Phil. Mag. 26. p. 1. 1913.

2) Auf das Problem und die oben erwähnte Schwierigkeit wies mich Prof. Th. v. Kármán gesprächsweise hin, dem ich dafür zu großem Dank verpflichtet bin.

gases so berechnen könne wie die eines gewöhnlichen Gases vom gleichen Atomgewicht. Beim Thomsonschen Modell läßt sich nun die Rechnung nicht auf die gleiche Weise direkt durchführen wie bei neutralen Atomen, weil die Arbeit, die nötig ist, um das Elektron von der Kugeloberfläche ins Unendliche zu bringen, doppelt so groß ist wie die, die nötig ist, es vom Mittelpunkt der Kugel an die Oberfläche zu schaffen. Es wäre daher sinnlos, zu sagen, ein Elektron, das knapp außerhalb der Oberfläche kreist, gehöre nicht mehr zum Atom. Dagegen ist beim Bohrschen Modell vollkommen bestimmt, was als gebundenes Elektron zu betrachten ist.

II. Das Bohrsche Atommodell.

Nach Bohr besteht das Wasserstoffatom aus einem positiven, sehr kleinen Kern, der fast die ganze Masse des Atoms hat, und einem Elektron, das eine Bahn um den Kern nach den gewöhnlichen Gesetzen der Planetenbewegung beschreibt.

Seien in der Ebene der Bahn die Koordinaten u, v (Polarkoordinaten r, φ), so gilt (wir vernachlässigen die Bewegung des Atoms um den Schwerpunkt)

$$m \ddot{u} = - \frac{e^2 u}{r^3},$$

$$m \ddot{v} = - \frac{e^2 v}{r^3}$$

mit den Integralen

$$(1) \quad E = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - \frac{e^2}{r},$$

$$(2) \quad C = r^2 \dot{\varphi},$$

von denen das erste den Energie-, das zweite den Flächensatz enthält.

Weiter folgt

$$(3) \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{C} \left(\frac{e^2}{m C} + \sqrt{\frac{2 E}{m} + \frac{e^4}{C^2 m^3}} \cos(\varphi - \varphi_0) \right).$$

$E > 0$ gibt Hyperbeln, $E = 0$ Parabeln, $E < 0$ Ellipsen. Diesen letzteren Fall betrachten wir näher. Damit die Wurzel reell bleibt, muß sein

$$(4) \quad \frac{e^4}{C^2 m^3} > - \frac{2 E}{m}, \quad C^2 < \frac{e^4}{-2 m E}.$$

C^2 gleich dem Maximalwert gibt einen Kreis vom Radius

$$\frac{1}{r} = \frac{e^2}{m C^2} = -\frac{2E}{e^2},$$

$C^2 = 0$ eine ganz schmale Ellipse, deren größtes r den Wert

$$-\frac{E}{e^2}$$

hat. Darf die Ellipse den Kreis mit dem Radius R_0 nicht überschreiten, so muß sein

$$(5) \quad C^2 > \frac{2R_0^2}{m} \left(E + \frac{e^2}{R_0} \right).$$

Das ist nur dann mit (4) vereinbar, wenn

$$-E > \frac{e^2}{2R_0},$$

da unter allen Ellipsen gleicher Energie der Kreis sich am wenigsten vom Kern entfernt und für

$$-E < \frac{e^2}{2R_0}$$

auch der Kreis außerhalb der Grenze fällt.

Es ist also eine fünffach unendliche Mannigfaltigkeit von Ellipsenbahnen möglich, die von fünf Parametern abhängt; zwei davon (θ , ψ) bestimmen die Lage der Bahnebene im Raum, der dritte (φ_0) die Achsenlage in der Bahnebene, C die Flächengeschwindigkeit, $-E$ die Energie. Von der von vornherein möglichen kontinuierlichen Wertereihe des Parameters $-E$ läßt nun die Quantentheorie nach Bohr nur folgende abzählbare Reihe zu:

$$(6) \quad -E = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots \infty$$

Diese Reihe hat im Gegensatz zu allen anderen bisher benutzten Reihen von quantenhaften Energiewerten einen Häufungspunkt im Endlichen (für $E = 0$, $n = \infty$), was für die Statistik prinzipiell wichtig ist.

Wenn sich nun das Elektron auf irgendeiner der Ellipsen, deren Lage im Raum beliebig ist, deren C^2 den früheren Bedingungen genügt und deren E der Reihe (6) angehört, bewegt, befindet es sich im Atomverband. Andere Ellipsen sind nicht möglich. Bewegt sich das Elektron auf einer Hyperbel oder Parabel, so ist es frei. Die ursprüngliche Bohrsche Theorie

sagt nichts darüber aus, ob für die letztere Bewegung irgendwelche Quantenbeschränkung gilt. Wir wollen annehmen, daß dies nicht der Fall ist. Denn wenn wir in unendlicher Entfernung von einem Kern einem Elektron eine beliebige Anfangsgeschwindigkeit geben, so bewegt es sich auf einer Hyperbel. Irgendein Quantengesetz würde daher für das unendlich ferne Elektron eine quantenhafte Anfangsgeschwindigkeit vorschreiben und damit die Quantentheorie auch auf ideale Gase ausdehnen.¹⁾

III. Statistik und spezifische Wärme der Elektronenbewegung.

Die Wahrscheinlichkeit, daß in einem System mit der Temperatur T die Koordinaten eines bestimmten Teilchens zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$, seine Geschwindigkeiten zwischen \dot{x} und $\dot{x} + d\dot{x}$, \dot{y} und $\dot{y} + d\dot{y}$, \dot{z} und $\dot{z} + d\dot{z}$ liegen, ist

$$A \cdot dx \, dy \, dz \, d\dot{x} \, d\dot{y} \, d\dot{z} \, e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Fragt man nach der Wahrscheinlichkeit, daß die Energie zwischen E_0 und $E_0 + dE$ liegt, so hat man die Wahrscheinlichkeit aller Zustände zu summieren, die dieser Bedingung genügen.

Man legt also im Phasenraum (dem 6-dimensionalen Raum mit den Koordinaten $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$) die beiden benachbarten Flächen $E(x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}) = E_0$ und $E(x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}) = E_0 + dE$. Das Volumen dieser Schale $f(E_0) dE$ ist gleich der Summe der Phasenvolumina $dx \, dy \, dz \, d\dot{x} \, d\dot{y} \, d\dot{z}$ aller jener Zustände, deren Energie zwischen E_0 und $E_0 + dE$ liegt. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist also

$$dW = f(E_0) e^{-\frac{E_0}{kT}} dE.$$

Wir wollen diese Rechnung nun für ein Elektron ausführen, das in Ellipsen einen Kern umkreist, der sich im Mittelpunkt einer festen Hülle vom Radius R_0 befindet.

Wir wollen neue Koordinaten $u, v, \vartheta, \psi, \dot{u}, \dot{v}$ einführen, die durch folgende Gleichungen gegeben sind:

1) Bei den Ellipsen führt das Quantengesetz deshalb nicht zu dieser Schwierigkeit, weil die möglichen Energiewerte desto näher beieinander liegen, je größer n wird, das Quantengesetz also sozusagen desto weniger vorschreibt, je weiter das Elektron vom Kern entfernt ist.

$$(7) \quad \begin{cases} x = u \cos \psi - v \cos \vartheta \sin \psi, \\ y = u \sin \psi + v \cos \vartheta \cos \psi, \\ z = v \sin \vartheta, \\ \dot{x} = \dot{u} \cos \psi - \dot{v} \cos \vartheta \sin \psi, \\ \dot{y} = \dot{u} \sin \psi + \dot{v} \cos \vartheta \cos \psi, \\ \dot{z} = \dot{v} \sin \vartheta, \\ \dot{\vartheta} = \dot{\psi} = 0. \end{cases}$$

Dazu legen wir durch die Bahn eine Ebene, deren Normale den Winkel ϑ mit der z -Achse bildet. Diese Ebene schneidet die xy -Ebene in einer Geraden, die mit der x -Achse den Winkel ψ einschließt. In der Bahnebene führen wir die rechtwinkligen Koordinaten u, v ein, wobei wir die u -Achse in die eben erwähnte Schnittgerade legen.

Es ist

$$0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}, \quad 0 < \psi < 2\pi.$$

Nun brauchen wir

$$dx dy dz d\dot{x} d\dot{y} d\dot{z} = \frac{\partial(x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z})}{\partial(u, v, \dot{u}, \dot{v}, \vartheta, \psi)} du dv d\dot{u} d\dot{v} d\vartheta d\psi,$$

$$(8) \quad \left[\frac{\partial(x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z})}{\partial(u, v, \dot{u}, \dot{v}, \vartheta, \psi)} = \begin{vmatrix} \cos \psi, & -\cos \vartheta \sin \psi, & 0, & 0, & v \sin \vartheta \sin \psi, & -u \sin \psi \\ & & & & -v \cos \vartheta \cos \psi \\ \sin \psi, & \cos \vartheta \cos \psi, & 0, & 0, & -v \sin \vartheta \cos \psi, & u \cos \psi \\ & & & & -v \cos \vartheta \sin \psi \\ 0, & \sin \vartheta, & 0, & 0, & v \cos \vartheta, & 0 \\ 0, & 0, & \cos \psi, & -\cos \vartheta \sin \psi, & \dot{v} \sin \vartheta \sin \psi, & -\dot{u} \sin \psi \\ & & & & -\dot{v} \cos \vartheta \cos \psi \\ 0, & 0, & \sin \psi, & \cos \vartheta \cos \psi, & -\dot{v} \sin \vartheta \cos \psi, & \dot{u} \cos \psi \\ & & & & -\dot{v} \cos \vartheta \sin \psi \\ 0, & 0, & 0, & \sin \vartheta, & \dot{v} \cos \vartheta, & 0 \end{vmatrix} \right. \\ \left. = \sin \vartheta (u \dot{v} - v \dot{u}) = \sin \vartheta C.^1) \right]$$

Nun führen wir weiter in der uv -Ebene Polarkoordinaten r, φ ein und finden

$$du dv d\dot{u} d\dot{v} = r^2 dr d\varphi d\dot{r} d\dot{\varphi}.$$

1) Ohne Rücksicht auf das Vorzeichen.

Endlich führen wir für $r, \varphi, \dot{r}, \dot{\varphi}, \Phi, \varphi_0, C, E$ ein, die durch folgende Gleichungen gegeben sind:

$$(9) \quad \begin{cases} \varphi = \Phi, \\ \frac{1}{r} = \frac{1}{C} \left[\frac{e^2}{Cm} + \sqrt{\frac{2E}{m} + \frac{e^4}{C^2 m^2}} \cos(\Phi - \varphi_0) \right], \\ \dot{r} = \sqrt{\frac{2E}{m} + \frac{e^4}{C^2 m^2}} \sin(\Phi - \varphi_0), \\ \dot{\varphi} = \frac{C}{r^2}, \end{cases}$$

wobei in der letzten Gleichung $1/r$ durch Φ, φ_0, C, E nach (9) auszudrücken ist:

$$0 < \Phi < 2\pi, \quad 0 < \varphi_0 < 2\pi.$$

Weiter ist

$$(10) \quad \begin{aligned} dr d\varphi d\dot{r} d\dot{\varphi} &= \frac{\partial(r, \varphi, \dot{r}, \dot{\varphi})}{\partial(\Phi, \varphi_0, C, E)} d\Phi d\varphi_0 dC dE, \\ \frac{\partial(r, \varphi, \dot{r}, \dot{\varphi})}{\partial(\Phi, \varphi_0, C, E)} &= \begin{vmatrix} \frac{\partial r}{\partial \Phi} & \frac{\partial r}{\partial \varphi_0} & \frac{\partial r}{\partial C} & \frac{\partial r}{\partial E} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \Phi} & \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_0} & \frac{\partial \varphi}{\partial C} & \frac{\partial \varphi}{\partial E} \\ \frac{\partial \dot{r}}{\partial \Phi} & \frac{\partial \dot{r}}{\partial \varphi_0} & \frac{\partial \dot{r}}{\partial C} & \frac{\partial \dot{r}}{\partial E} \\ \frac{\partial \dot{\varphi}}{\partial \Phi} & \frac{\partial \dot{\varphi}}{\partial \varphi_0} & \frac{\partial \dot{\varphi}}{\partial C} & \frac{\partial \dot{\varphi}}{\partial E} \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} \frac{\partial r}{\partial \Phi} & \frac{\partial r}{\partial \varphi_0} & \frac{\partial r}{\partial C} & \frac{\partial r}{\partial E} \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial \dot{r}}{\partial \Phi} & \frac{\partial \dot{r}}{\partial \varphi_0} & \frac{\partial \dot{r}}{\partial C} & \frac{\partial \dot{r}}{\partial E} \\ -\frac{2C}{r^2} \frac{\partial r}{\partial \Phi} & -\frac{2C}{r^2} \frac{\partial r}{\partial \varphi_0} & -\frac{2C}{r^2} \frac{\partial r}{\partial C} + \frac{1}{r^2} & -\frac{2C}{r^2} \frac{\partial \dot{r}}{\partial E} \end{vmatrix} \\ &= - \begin{vmatrix} \frac{\partial r}{\partial \varphi_0} & \frac{\partial r}{\partial C} & \frac{\partial r}{\partial E} \\ \frac{\partial \dot{r}}{\partial \varphi_0} & \frac{\partial \dot{r}}{\partial C} & \frac{\partial \dot{r}}{\partial E} \\ 0 & \frac{1}{r^2} & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial \dot{r}}{\partial \varphi_0} \frac{\partial r}{\partial E} - \frac{\partial \dot{r}}{\partial E} \frac{\partial r}{\partial \varphi_0} \right) \\ &= \frac{1}{mC}. \end{aligned}$$

Wir haben also

$$(11) \quad dx dy dz d\dot{x} d\dot{y} d\dot{z} = \frac{r^2}{m} \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\Phi d\varphi_0 dC dE.$$

Bezeichnen wir das Volumen der Schale mit dw , so ist

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} dw &= \frac{1}{m} dE \int dC \int_0^{2\pi} d\varphi_0 \int_0^{2\pi} r^2 d\Phi \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta d\vartheta \\ &= \frac{2\pi dE}{m} \int_0^{2\pi} dC \int_0^{2\pi} d\varphi_0 \int_0^{2\pi} r^2 d\Phi. \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} r^2 d\Phi &= C^2 \int_0^{2\pi} \frac{d\Phi}{\left[\frac{e^2}{mC} + \sqrt{\frac{2E}{m}} + \frac{e^4}{C^2 m^2} \cos(\Phi - \varphi_0) \right]^2} \\ &= \frac{C^4 m^2}{e^4} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\left(1 + \cos \varphi \sqrt{\frac{2EmC^2}{e^4} + 1} \right)^2} \\ &= \frac{C^4 m^2}{e^4} \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{-\frac{2EmC^2}{e^4}}} = \frac{\pi e^2}{(-E)^{1/2}} \sqrt{\frac{m}{2}} C. \end{aligned}$$

Also

$$(13) \quad dw = \frac{2\pi^2 e^2}{(-E)^{1/2}} dE \frac{1}{\sqrt{2m}} \int C dC \int_0^{2\pi} d\varphi_0 = \frac{4\pi^3 e^2}{\sqrt{2m}} \frac{dE}{(-E)^{1/2}} [C^2],$$

wobei $[C^2]$ bedeutet, daß die Differenz der Extremwerte zu nehmen ist und die Verdoppelung des Wertes von dw daher rührt, daß links- und rechtsläufige Ellipsen ($+C$ und $-C$) zu nehmen sind.

Das gibt also nach (4) und (5)

$$(14) \quad \begin{aligned} \text{für} \quad & -E > \frac{e^2}{R_0} \\ dw &= \frac{4\pi^3 e^2}{(2m)^{1/2}} (-E)^{-1/2} dE, \end{aligned}$$

$$(15) \quad \begin{aligned} \text{für} \quad & \frac{e^2}{2R_0} < -E < \frac{e^2}{R_0} \\ dw &= \frac{4\pi^3 e^2}{\sqrt{-2mE^3}} \left[-\frac{e^4}{2mE} - \frac{2R_0^2}{m} \left(\frac{e^2}{R_0} + E \right) \right] dE, \end{aligned}$$

$$\text{für} \quad -E < \frac{e^2}{2R_0} \quad dw = 0.$$

dw ist das Volumen, das zwischen den beiden Flächen E und $E + dE$ eingeschlossen ist. Bei der quantenhaften Bewegung sind nur die Bahnen möglich, die auf den Flächen $E = E_n$ liegen. Wir lassen daher an Stelle von dw das gesamte Volumen treten, das zwischen den Flächen $E = E_n$ und $E = E_{n-1}$ liegt. Es ist also

$$(16) \quad W_n = A \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}} \int_{(E_{n-1})}^{(E_n)} dw = A w_n e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

oder für

$$(17) \quad \begin{cases} -E > \frac{e^2}{R_0} \\ W_n = A \cdot \frac{8\pi^3}{3} \frac{e^6}{(+2m)^{3/2}} \left[\frac{1}{(-E_n)^{3/2}} - \frac{1}{(-E_{n-1})^{3/2}} \right] e^{-\frac{E_n}{kT}} \\ = A \cdot \frac{h^3}{3m^3} (3n^2 - 3n + 1) e^{-\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2 k} \frac{1}{n^2 T}}, \end{cases}$$

für

$$(18) \quad \begin{cases} \frac{e^2}{2R_0} < -E < \frac{e^2}{R_0} \\ W_n = A \cdot \frac{8\pi^3}{3} \frac{e^6}{(2m)^{3/2}} \left[\frac{1}{(-E_n)^{3/2}} - \frac{1}{(-E_{n-1})^{3/2}} - \frac{12R_0}{e^2} \right. \\ \quad \left. \left(\frac{1}{(-E_n)^{3/2}} - \frac{1}{(-E_{n-1})^{3/2}} \right) \right. \\ \quad \left. - \frac{12R_0^2}{e^4} \left((-E_n)^{1/2} - (-E_{n-1})^{1/2} \right) \right] e^{-\frac{E_n}{kT}} \\ = A \frac{h^3}{3m^3} \left[3n^2 - 3n + 1 \right. \\ \quad \left. - \frac{24\pi^2 e^2 R_0 m}{h^2} + \frac{48\pi^4 e^6 R_0^2 m^2}{h^4} \frac{1}{n(n-1)} \right] e^{-\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2 k} \frac{1}{n^2 T}}. \end{cases}$$

Dabei ist so gerechnet, als ob sowohl die Größe

$$-E = \frac{e^2}{R_0}$$

als auch

$$-E = \frac{e^2}{2R_0}$$

zu der Reihe der E_n gehören würde, was bei einigermaßen großen R keinen merkbaren Fehler bedingt. Andernfalls kann man natürlich die Formel leicht ausrechnen.

Für

$$-E < \frac{e^2}{2R_0} \text{ ist } W_n = 0.$$

A bestimmt sich aus

$$\sum_1^N W_n = 1, \quad -E_{N+1} \leq \frac{e^2}{2R_0} < -E_N.$$

Wäre R_0 unendlich, so wäre N , der obere Grenzwert der n , auch unendlich und die Reihe würde nicht konvergieren, da jeder Energiewert eine endliche Wahrscheinlichkeit besitzt. Das Elektron wäre stets im Unendlichen, da unendlich viele endliche Energiewerte Bahnen mit großer Entfernung entsprechen, während bei den anderen praktisch vorkommenden Kraftgesetzen der Häufungspunkt der Energiewerte im Unendlichen liegt und infolge der e -Potenz die Reihe konvergiert.

Dadurch aber, daß wir R_0 begrenzt haben, wird die Zahl der N beschränkt und es zeigt sich, daß bei nicht zu großen R und T die inneren Bahnen überwiegend wahrscheinlich werden.

Machen wir eine Überschlagsrechnung, so finden wir mit

$$e = 4,7 \cdot 10^{-10} \text{ est. E.}, \quad m = 0,88 \cdot 10^{-27}, \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27},$$

$$k = 1,35 \cdot 10^{-16}.$$

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2 k} = 1,469 \cdot 10^5, \quad e \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2 k} \frac{1}{n^3 T} = 10 \frac{63807}{n^3 T}, \\ \frac{h^2}{3m^3} = 138,6, \\ N = \frac{2\pi e}{h} \sqrt{m R_0} = 1,34 \cdot 10^4 \sqrt{R_0}. \end{array} \right.$$

Nun ist

$$\sum_2^N W_n < A e^{-\frac{E_n}{kT}} \sum_2^N w_n.$$

Also

$$\begin{aligned} \frac{\sum_2^N W_n}{W_1} &< e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} \sum_2^N (3n^2 - 3n + 1) = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} (N^3 - 1) \\ &< N^3 e^{-\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2 k} \frac{3}{4T}} = 2,396 \cdot 10^{13} R_0^{3/2} 10^{-\frac{47855}{T}}. \end{aligned}$$

Für $R_0 \sim 1$ cm ist das Verhältnis also für Temperaturen unter 3100° kleiner als $1/1000$, für $R_0 = 10^{-6}$ cm gilt dies bis 7500° .

Für höhere Temperaturen muß man das nächste Glied dazu nehmen, also das Verhältnis

$$\frac{\sum_3^N W_n}{W_1 + W_2}$$

untersuchen. Es ist

$$\frac{\sum_3^N W_n}{W_1 + W_2} < \frac{\sum_3^N (3n^2 - 3n + 1) e^{-\frac{E_n - E_1}{kT}}}{1 + 7e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}} = \frac{N^3 - 8}{1 + 7e^{-\frac{2\pi^2 e^2 m}{h^2 k T} \frac{3}{4}}}$$

$$e^{-\frac{2\pi^2 e^2 m}{h^2 k} \frac{3}{9} T} < 2,396 \cdot 10^{12} R_0^{3/2} \cdot 10^{-\frac{56717}{T}}$$

Für $R_0 \sim 1$ sind also bei Temperaturen unter 3680° mehr als $999/1000$ aller gebundenen Elektronen auf den inneren zwei Bahnen, für $R_0 = 10^{-6}$ cm bei Temperaturen unter 8890° . Das Verhältnis der Zahlen auf den Bahnen 1 und 2 ist

$$7e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} = 7 \cdot 10^{-\frac{47855}{T}}$$

und steigt bei $T = 3680^\circ$ erst bis $\sim 7 \cdot 10^{-13}$, bei 8890° bis $\sim 3 \cdot 10^{-5}$. Ist das Verhältnis der Elektronen mit der Energie E_2 zu den Elektronen mit der Energie E_1 gleich a und nicht verschwindend neben 1, so ist das Verhältnis der Elektronen mit der Energie $\frac{E_N}{V^2}$ zu denjenigen, die die Energie E_2 haben

$$> (3,8 \cdot 10^7 R - 4,1 \cdot 10^3 \sqrt{R}) \sqrt[3]{\frac{a}{7}},$$

d. h. z. B. für $R = 1$ und $a = 7 \cdot 10^{-15} \sim 400$, während noch immer mehr wie $399/400$ aller Elektronen die Energie E_1 besitzen. Zur näheren Übersicht dienen folgende Tabellen, in denen die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Bahnen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt ist.

Tabelle I.

$$R_0 = 5,458 \cdot 10^{-7} \text{ cm. } N = 9.$$

Bahn Nr.	$T = 5000^\circ$	10000°	20000°	30000°	40000°	100000°	∞°
1	1	1	0,712	0,191	0,069	0,009	0,002
2	$188 \cdot 10^{-11}$	$11,5 \cdot 10^{-5}$	0,020	0,034	0,031	0,020	0,015
3	$8,6 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,020	0,047	0,050	0,045	0,040
4	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,027	0,072	0,081	0,081	0,079
5	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,037	0,106	0,123	0,129	0,130
6	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	0,051	0,149	0,176	0,190	0,194
7	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	0,067	0,201	0,238	0,262	0,270
8	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	0,048	0,147	0,180	0,195	0,203
9	$0,8 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,015	0,047	0,057	0,063	0,066

Tabelle II.

$$R_0 = 1,114 \cdot 10^{-6} \text{ cm. } N = 14.$$

Bahn Nr.	$T = 5000^\circ$	10000°	20000°	30000°	40000°	100000°	∞°
1	1	1	0,492	0,082	0,026	0,003	0,001
2	$188 \cdot 10^{-11}$	$11,5 \cdot 10^{-5}$	0,014	0,015	0,012	0,007	0,005
3	$8,6 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,014	0,020	0,019	0,016	0,014
4	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,019	0,031	0,031	0,029	0,027
5	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,026	0,045	0,047	0,046	0,045
6	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	0,035	0,063	0,067	0,067	0,067
7	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	0,047	0,085	0,091	0,093	0,093
8	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	0,060	0,111	0,119	0,123	0,123
9	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$10,8 \cdot 10^{-5}$	0,075	0,140	0,151	0,156	0,158
10	$6,3 \cdot 10^{-11}$	$13,1 \cdot 10^{-5}$	0,093	0,173	0,187	0,188	0,198
11	$4,9 \cdot 10^{-11}$	$10,4 \cdot 10^{-5}$	0,075	0,141	0,153	0,159	0,161
12	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,035	0,066	0,072	0,075	0,077
13	$0,8 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,013	0,024	0,026	0,027	0,028
14	$0,1 \cdot 10^{-11}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	0,002	0,004	0,004	0,005	0,005

Wir haben bisher die Größe R_0 , die die größtmöglichen geschlossenen Ellipsen bestimmt, als den Radius der äußeren festen Begrenzung angenommen. Im wirklichen Gase werden die Zusammenstöße mit anderen Molekülen die geschlossenen Ellipsen auf eine bestimmte Größe beschränken, so daß R_0 von der Größenordnung der freien Weglänge wird. Natürlich ist es infolge der Streuung der freien Weglänge nicht genau, wenn wir ein festes R_0 benützen, sondern in Wirklichkeit werden die R_0 -Werte um einen Mittelwert nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen verteilt sein. Doch läßt sich darüber ebenso wie über den genauen Zahlwert des R_0 so lange nichts aussagen, als man nichts Näheres über die Wirkung eines Zu-

sammenstoßes auf das gebundene Elektron, d. h. über den Mechanismus des Übergangs von einer Bahn auf die andere, weiß.

Die spezifische Wärme der Rotation ist gegeben durch¹⁾

$$(20) \quad C_R = \left(\frac{J_0}{kT} \right)^2 \left\{ \frac{\sum W_n 1/n^4}{\sum W_n} - \left(\frac{\sum W_n 1/n^2}{\sum W_n} \right)^2 \right\} R.$$

Diese spezifische Wärme ist bei tiefen Temperaturen 0, steigt dann

$$\left(\text{anfangs wie } \frac{63 J_0^2}{16 k T^2} e^{-\frac{3}{4} \frac{J_0}{kT}} R \right)$$

bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder zu Null ab.

In der weiteren Diskussion muß man den Fall kleiner und den großer N trennen. Für kleine N (kleine R , große Dichte) bleibt nur direkte gliederweise Ausrechnung übrig. Beispiele gibt Tab. III für die beiden Radien der Tabb. I und II.

Tabelle III.

$T =$	C_R/R	
	$N = 9$	$N = 14$
5000°	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
10000°	0,076	0,170
15000°	2,68	6,83
17500°	7,19	13,22
19000°	9,27	13,59
20000°	10,07	12,66
25000°	7,43	5,29
30000°	3,48	1,75
40000°	0,821	0,346
100000°	0,207	0,086

Für große N ist die Berechnung einfacher. Begnügt man sich mit einer Genauigkeit von 5 Proz., sobald $C_R > 0,020 R$ und von 0,001 R , sobald $C_R < 0,020 R$, so kann man²⁾ für

1) R ist hier selbstverständlich die Gaskonstante = 1,98 cal,

$$J_0 = \frac{2 \pi^2 e^4 m}{h^2}$$

ist die Dissoziationsarbeit.

2) Mit N steigt die Genauigkeit ziemlich rasch.

$N > 400$, d. h. für $R_0 > 10^{-3}$ cm, setzen¹⁾

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} C_R &= \left(\frac{J_0}{kT} \right)^2 \frac{(6\sqrt{2} - 8) N^2 e^{\frac{J_0}{kT}}}{\left[(6\sqrt{2} - 8) N^2 + e^{\frac{J_0}{kT}} \right]^2} R \\ &= \frac{2,52 \cdot 10^{12}}{T^2} \frac{e^{\frac{1,469 \cdot 10^6}{T}} R_0^{1/2}}{\left(1,168 \cdot 10^{12} R_0^{1/2} + e^{\frac{1,469 \cdot 10^6}{T}} \right)^2} R. \end{aligned} \right.$$

Diese Größe hat bei $T = T_m$ ein Maximum vom Wert

$$(22) \quad C_{R \max} = \left(\frac{J_0^2}{4k^2 T_m^2} - 1 \right) R.$$

T_m findet man aus der transzendenten Gleichung

$$\frac{2kT_m}{J_0} = \frac{e^{\frac{J_0}{kT_m}} - (6\sqrt{2} - 8) N^2}{e^{\frac{J_0}{kT_m}} + (6\sqrt{2} - 8) N^2}.$$

Für einige Werte von N ist C_R in den Tab. IV und V ausgerechnet (vgl. folgende Seite).

Auf Grund einer Bemerkung von Hrn. Geheimrat Planck sei noch folgendes hervorgehoben: Daß die spezifische Wärme bei hohen Temperaturen verschwindet, ist eine allgemeine Eigenschaft von Systemen, deren Teilchen nur eine bestimmte größte Energie aufnehmen können. Es ist ja anschaulich, daß, wenn sie diese Energie einmal angenommen haben, man

1) Zur Ableitung dieser Formel teile man die Bahnen in drei Gruppen:

I. Die Bahn $n = 1$. Sie gibt das Glied $e^{\frac{J_0}{kT}}$.

II. Die Bahnen $n > n_0$. Hier ist n_0 so groß, daß

$$\frac{J_0}{n_0^2 kT}$$

für die in Betracht kommenden T gegen 1 verschwindet, man also

$$\frac{J_0}{n_0^2 kT} = 1$$

setzen kann. Sie würden $(6\sqrt{2} - 8)(N - n_0)^2$ geben, doch ist N so groß, daß man n_0 neben N weglassen kann.

III. Die Bahnen. $1 < n \leq n_0$. Diese kann man entweder gegen II (bei hohen Temperaturen) oder gegen I (bei tiefen Temperaturen) vernachlässigen.

Tabelle IV.

T	C_R/R		
	$N = 424$ $R_0 = 10^{-3}$ cm	$N = 913$ $R_0 = 4,64 \cdot 10^{-3}$ cm	$N = 1292$ $R_0 = 9,28 \cdot 10^{-3}$ cm
20000°	0,002	—	—
18000°	0,006	—	—
16000°	0,022	0,002	0,001
15000°	0,047	0,004	0,002
14000°	0,108	0,011	0,004
13000°	0,274	0,028	0,010
12000°	0,843	0,084	0,030
11000°	2,95	0,305	0,108
10000°	12,4	1,39	0,497
9000°	49,9	8,3	3,06
8250°	76,4	34,8	16,6
8000°	68,1	54,8	25,7
7750°	52,5	77,8	43,5
7500°	35,4	95,5	69,7
7400°	29,3	98,2	80,6
7250°	21,4	95,6	96,5
7000°	11,9	75,8	109
6750°	6,17	48,3	93,2
6500°	2,88	25,8	60,6
6000°	0,505	5,05	13,8
5000°	0,006	0,055	0,156
4500°	—	0,003	0,007
4000°	—	—	0,002

Tabelle V.

T	C_R/R	
	$N = 28900$ $R_0 = 4,64$ cm	$N = 40800$ $R_0 = 9,28$ cm
9000°	—	—
8000°	0,003	0,001
7000°	0,049	0,017
6000°	2,26	0,76
5500°	22,8	8,5
5250°	81,3	33,7
5000°	192	109
4900°	224	165
4850°	227	194
4800°	219	219
4750°	201,3	237
4700°	177	243
4650°	148	236
4600°	120	217
4500°	70,8	156
4000°	1,76	7,8
3500°	0,012	0,034
3000°	—	—

keine weitere Energie mehr hineinpressen kann und daher die spezifische Wärme verschwindet. Natürlich gilt dies in einem Fall wie dem unseren nur, wenn man den Körper (hier die Atome) allein betrachtet. Das gesamte abgeschlossene System hat natürlich bei hohen Temperaturen die klassische spezifische Wärme, die von den abdissoziierten freien Elektronen und Ionen herrührt. Genau die gleichen Verhältnisse bestehen in der klassischen Theorie, z. B. für einen Körper, dessen Teilchen bei Überschreiten einer bestimmten Energie φ verdampfen. In der üblichen Ableitung des Gleichverteilungssatzes käme das so zum Ausdruck, daß nur über den innerhalb der entsprechenden Energiefläche liegenden Teil des Phasenraums integriert wird, d. h. daß die Quasiergodenhypothese nur in dem Gebiet gilt, das obiger Bedingung genügt. Dabei ist der Phasenraum des festen Körpers allein benutzt, für den Phasenraum des Gebildes „fester Körper + Dampf“ ist die Quasiergodenhypothese ohne Beschränkung anzuwenden.

IV. Dissoziation des Wasserstoffatoms.

Die Aufgabe, die Dissoziation des Wasserstoffatoms zu finden, läuft darauf hinaus, das Verhältnis der Zahl der gebundenen Elektronen zu der Zahl der freien zu berechnen, d. h. das Verhältnis der Zahl derjenigen Elektronen, die auf Ellipsen laufen, zur Zahl derjenigen, die auf Hyperbeln oder Parabeln¹⁾ sich bewegen. Die Wahrscheinlichkeit der Ellipsenbahnen (ΣW_n) haben wir im vorigen Abschnitt gefunden. Um die gleiche Berechnung für die Hyperbeln und Parabeln durchzuführen, führen wir im Phasenraum statt $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ folgende neue Koordinaten ein:²⁾

$$(23) \quad \begin{cases} x = r' \cos \varphi' \sin \vartheta', \\ y = r' \sin \varphi' \sin \vartheta', \\ z = r' \cos \vartheta', \\ \dot{x} = \iota \cos \varphi \sin \vartheta, \\ \dot{y} = \iota \sin \varphi \sin \vartheta, \\ \dot{z} = \iota \cos \vartheta, \end{cases}$$

1) Die Menge der Parabeln verschwindet neben den Hyperbeln.

2) Diese Rechnungsart konnte im vorigen Abschnitt nicht angewendet werden, weil wir trotz des endlichen R_0 nur vollständige Ellipsen zulassen durften.

$$0 < \vartheta' < \pi, \quad 0 < \varphi' < 2\pi, \quad 0 < \vartheta < \pi, \quad 0 < \varphi < 2\pi.$$

$$dx dy dz d\dot{x} d\dot{y} d\dot{z} = \sin \vartheta' \sin \vartheta d\vartheta' d\vartheta d\varphi d\varphi' r'^2 dr' i^3 di.$$

Nun führen wir noch statt r', i, E ein:

$$(24) \quad \begin{cases} r' = r, \\ i = \sqrt{\frac{2}{m} \left(E + \frac{e^2}{r} \right)}, \end{cases}$$

$$0 < r < a, \quad 0 < E < \infty.$$

$$(25) \quad \begin{cases} W = A \int dx dy dz d\dot{x} d\dot{y} d\dot{z} e^{-\frac{E}{kT}} = \sqrt{\frac{2}{m^3}} A \int_0^a r^2 dr \\ \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{E + \frac{e^2}{r}} dE \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^\pi \sin \vartheta' d\vartheta' \\ = 16 \pi^3 \sqrt{\frac{2}{m^3}} A \int_0^a r^2 dr \int_0^\infty \sqrt{E + \frac{e^2}{r}} e^{-\frac{E}{kT}} dE. \end{cases}$$

Wir integrieren das zweite Integral partiell und finden

$$\begin{aligned} -kT \left[e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{E + \frac{e^2}{r}} \right]_0^\infty + \frac{kT}{2} \int_0^\infty \frac{dE}{\sqrt{E + \frac{e^2}{r}}} e^{-\frac{E}{kT}} \\ = kT \frac{e}{\sqrt{r}} + \sqrt{kT^3} e^{\frac{e^2}{rkT}} \int_{\sqrt{\frac{e^2}{rkT}}}^\infty e^{-v^2} dv, \end{aligned}$$

wo

$$\sqrt{E + \frac{e^2}{r}} = v \sqrt{kT}$$

gesetzt ist.

Das gibt

$$(26) \quad W = 16 \pi^3 \sqrt{\frac{2}{m^3}} A \left\{ \frac{2ekT}{5} a^{3/2} + \sqrt{kT^3} \int_0^a r^2 dr e^{\frac{e^2}{rkT}} \int_{\sqrt{\frac{e^2}{rkT}}}^\infty e^{-v^2} dv \right\}.$$

Nun setzen wir

$$\frac{a}{r} = x^2, \quad \frac{e^2}{a k T} = y^2,$$

$$(27) \quad W = 16 \pi^2 \sqrt{\frac{2}{m^3}} A \left\{ \frac{2 e k T}{5} a^{3/2} + 2 a^3 \sqrt{k T}^3 \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} e^{y^2 x^2} \int_{xy}^\infty e^{-v^2} dv \right\} \\ = 12 \pi \sqrt{\frac{2}{m^3}} A V \sqrt{k T}^3 \left\{ \frac{2 y}{5} + K \right\}.$$

Hier ist $V = \frac{4 \pi}{3} a^3$ das Volumen, K hat die Bedeutung

$$(28) \quad K = 2 \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} e^{y^2 x^2} \int_{xy}^\infty e^{-v^2} dv.$$

Wir wollen annehmen, daß y klein ist, d. h.

$$k T \gg \frac{e^2}{a},$$

oder die mittlere kinetische Energie des freien Elektrons groß gegen die Arbeit, die das freie Elektron bei seiner Bewegung im größten Teil des Raumes leisten muß und die von der Größenordnung e^2/a ist,

$$a \gg \frac{1,64 \cdot 10^{-8}}{T}.$$

Wir vertauschen in K die Integrationsfolge, nachdem wir

$$v - yx = u$$

gesetzt haben.

$$K = 2 \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} \int_0^\infty e^{-u^2 - 2uxy} du = 2 \int_0^\infty e^{-u^2} du \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} e^{-2uxy}.$$

Nun integrieren wir wiederholt partiell nach x und finden

$$(29) \quad \left\{ K = \frac{1}{3} \int_0^\infty e^{-v^2 - 2vy} \left\{ 1 - \frac{2}{5} y v + \frac{y^2}{5} v^2 - \frac{2y^3}{15} v^3 + \frac{2}{15} y^4 v^4 \right\} dv \right. \\ \left. + \frac{4}{45} y^5 \int_0^\infty e^{-v^2} dv \int_1^\infty e^{-2vyx} \frac{dx}{x^2} \right\}.$$

Der zweite Summand ist kleiner als

$$\frac{4}{45} y^3 \int_0^{\infty} e^{-v^2} dv \int_1^{\infty} \frac{dx}{x^2} = \frac{4}{45} y^3 \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{2}{45} \sqrt{\pi} y^5.$$

Nun entwickeln wir noch den ersten Summanden nach y und erhalten

$$(30) \quad \frac{\sqrt{\pi}}{6} \left\{ 1 - \frac{12}{5\sqrt{\pi}} y + y^3 + \frac{y^3}{2\sqrt{\pi}} + \frac{y^4}{2} + y^5 f \right\}.$$

$$(81) \quad W = 2 \sqrt{2 \frac{\pi^2}{m^3}} A V (kT)^{3/2} \left\{ 1 + y^2 + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} y^3 + \frac{y^4}{2} + y^5 f \right\}.$$

Hier ist

$$|f| < \left(\frac{6}{5} + y + \frac{y^4}{3} \right) e^{y^2},$$

$$|F| < |f| + \frac{4}{15}.$$

Diese Formeln gelten für alle positiven y , für kleine y können wir daher bei y^5 abbrechen.

Nun ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron frei ist, zu der Wahrscheinlichkeit, daß es gebunden ist,

$$(32) \quad \frac{W_f}{W_g} = \frac{W}{\sum W_n}.$$

Sind n_j Ionen (Kerne) da, so ist

$$(33) \quad \frac{W_f}{W_g} = \frac{W}{n_j \sum W_n}.$$

Das Verhältnis W_f/W_g ist aber gleichzeitig das Verhältnis der Konzentration der freien Elektronen c_{Ei} zu der Konzentration der Atome c_A .

Wir wollen uns nun auf solche Temperaturen beschränken, daß wir einerseits für $\sum W_n W_1$ setzen dürfen, also auf Temperaturen etwa $< 3000^\circ$, daß wir andererseits y neben 1 vernachlässigen dürfen, also etwa $a \sim 1$ cm $T > 100^\circ$ abs. (das gibt $y < 4 \cdot 10^{-3}$).

Dann wird

$$(34) \quad \frac{c_{Ei}}{c_A} = \frac{2 \sqrt{2 \frac{\pi^2}{m^3}} A V (kT)^{3/2}}{n_j A \frac{h^3}{8 m^3} e^{\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 k T}}},$$

oder mit $c_J = \frac{n_J}{V N}$ (hier bedeutet N die Zahl der Moleküle im Mol) und $J_0 = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2}$ (J_0 Dissoziationsarbeit bei normaler Temperatur)

$$(35) \quad \frac{c_{E1} c_J}{c_A} = 3 \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{N h^3} e^{-\frac{J_0}{k T}}.$$

Zu der gleichen Formel gelangt man¹⁾, wenn man den quantentheoretischen Ausdruck für die Dissoziation eines zweiatomigen Gases²⁾ benützt und die Annahme macht, daß sich die Elektronen wie ein Gas vom gleichen Atomgewicht verhalten, nur tritt der Faktor 3 dort nicht auf.

Wenn man eine andere Zuordnung der Phasenvolumina zu den Werten E_n macht, als wir sie in Gleichung (16) vorgenommen haben, indem wir w_n gleich dem Volumen zwischen den beiden Flächen $E = E_{n-1}$ und E_n setzten, so kann man den Faktor 3 zum Verschwinden bringen. Wir brauchen nur z. B. E_1 das Volumen zuzuordnen, das zwischen

$$E_0 + \left(\frac{\sqrt[3]{3}}{3} - 1\right) E_0 \quad \text{und} \quad E_1 + \left(\frac{\sqrt[3]{3}}{3} - 1\right) E_1$$

liegt, doch läßt sich hieraus kein einfacher physikalischer Sinn erkennen.

Gehen wir zu Temperaturen über, wo man die Reihenentwicklung in W nicht mehr vernachlässigen darf, so tritt diese Reihe im Zähler als Faktor auf. Man überzeugt sich leicht, daß das die thermodynamische Folge des Umstandes ist, daß bei diesen Temperaturen die freien Elektronen kein ideales Gas sind, sondern infolge ihrer potentiellen Energie eine spezifische Wärme $> \frac{3}{2} R$ haben.

Denn es ist ganz allgemein

$$(36) \quad c_v = R \frac{d}{dT} T^2 \frac{d}{dT} \lg W', \quad (A W' = W)$$

$$(37) \quad \frac{J}{T} = S_E + S_J - S_A, \quad ^3)$$

wo S die Entropie bedeutet. Bezeichnen wir bei der Temperatur $T = 0$ alle Größen mit dem Index 0, so ist

1) K. Herzfeld, Phys. Zeitschr. 16. p. 359. 1915.

2) O. Stern, Ann. d. Phys. 44. p. 499. 1914.

3) J ist die Dissoziationswärme.

$$(38) \quad \begin{cases} J = J_0 + \int_0^T c_v dT = J_0 + R T^2 \frac{d}{dT} \lg W' \\ S_J - S_A = S_J^0 - S_A^0 - R \ln \frac{c_J}{c_A}, \\ S_E = -R \ln c_E + S_E^0 + \int_0^T \frac{c_v}{T} dT = R \lg \frac{W'}{W_0'} + R T \frac{d}{dT} \lg W' \\ \quad - R \left(T \frac{d}{dT} \lg W' \right)_{T=0} + S_E^0 - R \ln c_{E1}. \end{cases}$$

Also

$$(39) \quad \begin{cases} \frac{J_0}{RT} = \frac{1}{R} (S_E^0 + S_J^0 - S_A^0) + \lg \frac{W'}{W_0'} - \ln \frac{c_J c_{E1}}{c_A} \\ \quad - R \left(T \frac{d}{dT} \lg W' \right)_0 \end{cases}$$

$$(40) \quad \begin{cases} \frac{c_J c_{E1}}{c_A} = \frac{W'}{W_0'} e^{\frac{S_E^0 + S_J^0 - S_A^0}{R}} e^{-\left(T \frac{d}{dT} \lg W' \right)_0} e^{-\frac{J_0}{RT}} \\ \quad = K W' e^{-\frac{J_0}{RT}}, \end{cases}$$

womit nachgewiesen ist, daß die Temperaturabhängigkeit von W' in der Dissoziationsformel eben die ist, die thermodynamisch infolge der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der Elektronen verlangt wird.

Ebenso ist die Temperaturfunktion, die bei hohen Temperaturen durch die weiteren Glieder in Σw_n auftritt, die thermodynamisch infolge der spezifischen Wärme der gebundenen Elektronen verlangt; das läßt sich genau so zeigen.

Berechnen wir noch die spezifische Wärme der freien Elektronen. Diese ist

$$c_v = R \frac{d}{dT} \left(T^2 \frac{d}{dT} \lg W' \right).$$

Bei hohen Temperaturen war bis auf einen konstanten Faktor

$$W' = T^{3/2} \left\{ 1 - y^2 + \frac{y^3}{2\sqrt{\pi}} \dots \right\}.$$

Das gibt

$$(41) \quad c_v = \frac{3}{2} R \left\{ 1 + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} y^3 (1 + 5y^2 \dots) \right\} > \frac{3}{2} R$$

Dagegen ist bei tiefen Temperaturen

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} c_v = \frac{3}{2} R + \frac{R}{4} \frac{y}{y + \frac{1}{2} K} & \left\{ -1 + 10 \int_1^\infty \frac{dx}{x^6} \int_0^\infty e^{-v^2 - 2vxy} v dv \right. \\ & + 20y \int_1^\infty \frac{dx}{x^6} \int_0^\infty e^{-v^2 - 2vxy} v^3 dv - \frac{y}{y + \frac{1}{2} K} \\ & \left. \left(1 - 10 \int_1^\infty \frac{dx}{x^6} \int_0^\infty e^{-v^2 - 2vxy} v dv \right)^2 \right\}. \end{aligned} \right.$$

Nun ist bei großen y

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} K = 2 \int_1^\infty \frac{dx}{x^7} \int_0^\infty e^{-v^2 - 2vxy} dv &= \frac{2}{y} \int_1^\infty \frac{dx}{x^3} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{x^2 y^2} - 2u} du = \frac{1}{7y} C_1, \\ \int_1^\infty \frac{dx}{x^6} \int_0^\infty e^{-v^2 - 2vxy} v dv &= \frac{1}{y^3} \int_1^\infty \frac{dx}{x^3} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{x^2 y^2} - 2u} u du = \frac{1}{28y^3} C_2, \\ \int_1^\infty \frac{dx}{x^6} \int_0^\infty e^{-v^2 - 2vxy} v^3 dv &= \frac{1}{y^3} \int_1^\infty \frac{dx}{x^3} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{x^2 y^2} - 2u} u^3 du = \frac{1}{28y^3} C_3, \end{aligned} \right.$$

wo $C_1, 2, 3 \geq 1$ ist und das Gleichheitszeichen den Grenzwert für $y = \infty$ ($T = 0$) gibt. Also

$$c_v = \frac{3}{2} R + \frac{R}{4} \frac{1}{1 + \frac{5}{14} \frac{C_1}{y^3}} \left\{ -1 + \frac{5}{14 y^3} C_2 + \frac{5 C_3}{7 y^3} - \frac{1}{1 + \frac{5}{14} \frac{C_1}{y^3}} \left(1 - \frac{5 C_2}{14 y^3} \right)^2 \right\},$$

oder angenähert

$$(44) \quad c_v = R + \frac{5}{4} R \frac{1}{y^3}.$$

Bei unserer ursprünglichen Berechnung von W hatten wir einen einzigen festen Kern im Zentrum einer Kugel angenommen. Im wirklichen Gase werden nur so lange Hyperbeln beschrieben werden, als die benachbarten Kerne nicht stören. Wir können uns daher um jeden Kern eine solche Kugel

denken, so daß a von der Größenordnung des mittleren Abstandes zweier Ionen

$$\left(\sim \frac{1}{\sqrt{N e_j}} \right)$$

wird. Auch kann die Abhängigkeit der Größe W von y eine etwas andere werden, d. h. die Koeffizienten in den Entwicklungen sich ändern. Doch steht, trotzdem das a sich jetzt nicht mehr auf die äußere Hülle bezieht, in Formel (27) trotzdem das äußere Volumen V , da ja die Wahrscheinlichkeit für das einzelne Teilvolumen v mit der Zahl der Teilvolumina n_j zu multiplizieren ist und $V = v n_j$ gilt.¹⁾

Schließlich könnte man daran denken, daß auch die Teile jener Ellipsen, die infolge der Begrenzung nicht geschlossen beschrieben werden können und daher für die gebundenen Elektronen nicht in Betracht kamen, Bahnen für die freien Elektronen bilden könnten. Doch ist dies aus folgendem Grund nicht möglich: Auch auf Bahnen, die dem Kern ganz naheliegen (und daher geschlossen nicht vorkommen), haben Zusammenstöße eine endliche Wahrscheinlichkeit; würden also bei solchen Bahnstücken keine Quantengesetze gelten, so wäre für diese Bahnstücke das Volumen des Phasenraums ein endliches und infolge des Faktors

$$e^{+\frac{e^2}{2 r k T}}$$

die Wahrscheinlichkeit bei normaler Temperatur eine überwältigende, d. h. auch die „freien“ Elektronen wären fast immer in der Nähe des Kerns und würden sich von den gebundenen nicht merklich unterscheiden.

Zusammenfassung.

Nachdem in der Einleitung das Problem aufgeworfen ist, werden zuerst kurz die für uns wichtigen Formeln des Bohrschen Wasserstoffatoms besprochen und dann wird zur Be-

1) Auch der Einfluß der anderen Elektronen wurde bei der Berechnung vernachlässigt, ebenso der Einfluß des inneren Atomkraftfeldes eines fremden Atoms, das auch manchmal durchdrungen wird.

rechnung der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Elektronenbahnen übergegangen. Dabei zeigt es sich als wesentlich, daß die äußeren Bahnen durch Nachbarmoleküle (oder Gefäßwände) unmöglich gemacht werden. Dann ist die innerste Bahn bei nicht allzu tiefen Drucken und allzu hohen Temperaturen die wahrscheinlichste. Die spezifische Wärme der Elektronenbewegung beginnt mit Null, steigt zu einem Maximum, das mehrere 100 R betragen kann, und sinkt dann wieder zu Null. Das Gebiet, wo die spezifische Wärme merkbar ist, geht mit sinkendem Druck zu tieferen Temperaturen, liegt aber auch bei sehr tiefen Drucken noch über 3000°. Die Größe des Maximums steigt mit sinkendem Druck.

Weiter wird die Zersetzung des Wasserstoffatoms in ein positives Ion und ein Elektron behandelt. Man erhält auf dem direkten Weg dieselbe Formel (bis auf einen Zahlenfaktor 3), wie wenn man die quantentheoretische Formel der Dissoziation eines zweiatomigen Gases benützt und dabei die Annahme macht, das Elektronengas verhalte sich wie ein normales Gas vom selben Atomgewicht.

Nachschrift.

Nach Fertigstellung der Arbeit sind mir die Abhandlungen von Sommerfeld¹⁾ und Planck²⁾ bekannt geworden, nach denen nicht nur die Größe E , sondern auch die Flächenkonstante C Quantengesetzen unterworfen ist, die lauten:

$$(45) \quad -E = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{(n + n')^2}.$$

$$(46) \quad C = \frac{h}{2\pi m} n.$$

Unsere Rechnungen werden dadurch im allgemeinen nicht geändert, bis auf Gleichung (18), in der nur bis zum größten nach (6) und (46) möglichen C integriert werden darf.³⁾

1) A. Sommerfeld, Ber. Bayr. Akad. p. 425. 1915.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 50. p. 385. 1916.

3) Auch die Zahlen meiner Tabelle ändern sich hierdurch ein wenig.

Das relative Gewicht zweier Bahnen mit den Konstanten C_n und C_{n_1} und gleicher Energie folgt nach (13)

$$W_n : W_{n_1} = \int_{(n-1)}^{(n)} C \, dC : \int_{(n_1-1)}^{(n_1)} C \, dC = n^2 - (n-1)^2 : n_1^2 - (n_1-1)^2 \\ = 2n - 1 : 2n_1 - 1.$$

Es ist also die Bahn desto wahrscheinlicher, je größer n ist, also je kreisförmiger die Bahn ist.¹⁾ Die Bahn $C = 0$ (in eine Gerade ausgeartete Ellipse) hat die Wahrscheinlichkeit 0, weil sie kein Volumen des Phasenraums umschließt.

1) A. Sommerfeld, l. c. p. 446, 473.

(Eingegangen 22. August 1916.)

3. Die Anwendung der Quantentheorie auf rotierende Gebilde und die Theorie des Paramagnetismus;¹⁾ von Jan von Weyssenhoff.

(Zürcher Dissertation.)

Bezeichnungen.

p = potentielle Energie eines Moleküls.

u = kinetische Energie eines Moleküls.

ϵ_{2R} = mittlere Rotationsenergie zweier Freiheitsgrade.

c_{2R} = rotatorisch spezifische Wärme.

ω = Rotationsgeschwindigkeit.

J = Trägheitsmoment eines Moleküls.

m = magnetisches Moment eines Moleküls.

φ = Winkel zwischen der z -Achse und der Achse des Moleküls.

$\psi = J \dot{\varphi} = J \frac{d\varphi}{dt}$.

ν = Schwingungsfrequenz.

χ = spezifische magnetische Suszeptibilität.

H = Stärke des magnetischen Feldes.

$A = 2mH$.

$K = \frac{\pi}{2} \left\{ 1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 x^2 + \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}\right)^2 x^4 + \dots \right\}$ = erstes vollständiges elliptisches Integral.

$E = \frac{\pi}{2} \left\{ 1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 x^2 + \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}\right)^2 \frac{x^4}{3} - \dots \right\}$ = zweites vollständiges elliptisches Integral.

N = Anzahl der Moleküle in einem Mol.

k = Boltzmannsche Konstante = $1,346 \cdot 10^{-16}$.

h = Universalwirkungsquantum = $6,55 \cdot 10^{-27}$.

§ 1. Bereits im Jahre 1911 wies Nernst²⁾ darauf hin, daß die spezifische Wärme der mehratomigen Gase, entgegengesetzt den Regeln der klassischen statistischen Mechanik, mit Erniedrigung der Temperatur abzunehmen scheint, und

1) Die vorliegende Arbeit wurde bereits im November 1915 fertiggestellt und nur äußere Umstände haben bis jetzt ihre Veröffentlichung verhindert.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 17. p. 625. 1911.

er zog daraus den Schluß, daß wir auch hier mit einem „Quanteneffekt“ zu tun haben. Dieses Abnehmen der spezifischen Wärme wurde nachher durch die Arbeiten von Eucken¹⁾ und von Scheel und Heuse²⁾ experimentell bestätigt und der rotatorisch spezifischen Wärme (d. h. demjenigen Teile der spezifischen Wärme, der von der Rotation der Moleküle herrührt) zugeschrieben. Die von Eucken für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des Wasserstoffs gefundene Kurve zeigt eine große Ähnlichkeit mit derjenigen für lineare Oszillatoren; da die erste jedoch merklich steiler verläuft, kann ein fester Wert für ν , bei welchem sich die beiden decken, nicht gefunden werden. Es ist selbstverständlich, daß man mit Hilfe der Annahme einer Temperaturveränderlichkeit von ν dies erreichen kann, jedoch bedeutungslos, da man so jede beliebige Kurve erzeugen kann.

Im Anschluß an diese experimentellen Ergebnisse erschien eine Reihe theoretischer Arbeiten, die von verschiedenen Annahmen ausgehend, mit der Rotation der Moleküle sich beschäftigten. Kein endgültiges Resultat wurde bis jetzt erreicht. Es gelang zwar, approximative Formeln für die rotatorisch spezifische Wärme zu finden, die leidlich gut mit den experimentellen Ergebnissen stimmten, doch blieben so viele Einzelheiten im unklaren, es fanden sich so viele Widersprüche zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Behandlungsweisen, daß wir vom wahren Mechanismus dieses Vorgangs fast ebensowenig wie vorher wissen. Deshalb ist es wohl lohnend, bevor wir zum eigentlichen Thema dieser Abhandlung übergehen, die verschiedenen auf diesem Gebiete erschienenen Arbeiten zusammenzustellen und zu besprechen. Das soll im ersten Teile dieser Abhandlung geschehen. Im folgenden soll die neuere Plancksche Quantenhypothese möglichst konsequent auf die Rotation der Moleküle angewendet werden, was uns nicht nur zu einer Formel für die rotatorisch spezifische Wärme, wie dies Holm³⁾ bereits getan hat, sondern auch zur Ableitung einer Formel für die paramagnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur führen wird.

1) A. Eucken, Berl. Ber. p. 141. 1912.

2) K. Scheel u. W. Heuse, Berl. Ber. p. 44. 1913; Ann. d. Phys. 40, p. 473. 1913.

3) E. A. Holm, Ann. d. Phys. 42, p. 1311. 1913.

Dadurch erweitern sich die Anwendungen der Quantentheorie wieder um ein neues Gebiet. Die erhaltenen Formeln stimmen leidlich gut mit der Erfahrung überein, sie geben von so verschiedenen Verhalten der paramagnetischen Stoffe Rechenschaft, daß wir unverkennbar auf der richtigen Spur sind, ohne jedoch, wie bei allen Anwendungen der Quanten, den Kern der Sache zu erfassen.

§ 2. Zuerst besprechen wir diejenigen Arbeiten, die sich nicht explizite der Quanten bedienen. Bei diesen haben wir zwei Richtungen zu unterscheiden. Die Vertreter der einen Richtung gehen von der Annahme der molekularen Agitation beim absoluten Nullpunkte der Temperatur, der sogenannten Nullpunktsenergie, aus; es gehören hierher die Arbeiten von Einstein und Stern¹⁾, Sackur²⁾ und Keesom.³⁾ Die andere werden wir bei der Besprechung der Arbeit von Fokker⁴⁾ kennen lernen.

Die Gebiete, auf denen die zuerst so unwahrscheinlich aussehende Nullpunktsenergie ihre fruchtbare Anwendung gefunden hat, mehren sich fortwährend.⁵⁾ Durch bloße Einführung der Nullpunktsenergie kann man⁶⁾, wenn auch nicht ganz streng, so doch ohne Einführung von Diskontinuitäten, die Plancksche Strahlungsformel ableiten. Ebenso sind Einstein und Stern, unter Zuhilfenahme der Nullpunktsenergie, zu einer Formel für die rotatorisch spezifische Wärme gelangt, deren Ableitung auf Strenge zwar keinen Anspruch erheben kann; die erhaltene Formel stimmt jedoch mit den Eucken'schen Messungen besser als irgendeine der bisher erhaltenen überein.

§ 3. Die Überlegung, von der diese beiden Autoren ausgingen, um die mittlere Energie von „festen“, frei rotierenden,

1) A. Einstein u. O. Stern, Ann. d. Phys. 40. p. 551. 1913.

2) O. Sackur, Jahresber. d. Schlea. Ges. f. vaterl. Kult., Febr. 1913

3) W. H. Keesom, Phys. Zeitschr. 15. p. 8. 1914.

4) A. D. Fokker, Ann. d. Phys. 43. p. 810. 1914.

5) Vgl. z. B. die Zusammenstellung bei Keesom (l. c.) Von neueren Arbeiten ist vor allem der Nachweis der Ampèreschen molekularen Ströme von Einstein und de Haas (Verh. d. D. Phys. Ges. 17. 1915) zu erwähnen, welcher zugleich das Bestehen einer Art Nullpunktsenergie experimentell bestätigt.

6) A. Einstein u. O. Stern, l. c.

elektrischen Dipolen (welche sie sich an Stelle von zweiatomigen Molekülen dachten) zu berechnen, ist in Kürze die folgende: Beim thermodynamischen Gleichgewicht müssen sich die Dipole auch im Gleichgewicht mit der schwarzen Strahlung der entsprechenden Temperatur befinden. Es gibt bei jeder Temperatur eine bestimmte Umdrehungsgeschwindigkeit ω , bei welcher die kinetische Energie $\frac{1}{2}J\omega^2$ eines Dipols gerade gleich wird der Energie eines Oszillators von entsprechender Schwingungszahl $\nu = \omega/2\pi$. Man nimmt an, daß die Dipole eben diese spezielle mittlere Umdrehungsgeschwindigkeit besitzen. Aus der mittleren Rotationsgeschwindigkeit ergibt sich dann die mittlere Energie und daraus die Kurve für die rotatorisch spezifische Wärme der Dipole. Für die Energie eines Oszillators kann man dabei die erste Plancksche Formel (ohne Nullpunktsenergie)

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

oder die neue (mit Nullpunktsenergie)

$$\frac{\frac{h\nu}{2}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2}$$

anwenden. Im ersten Falle ergibt sich eine Kurve für die spezifische Wärme, die im Nullpunkte der Temperatur senkrecht zur Temperaturachse wird, was im krassen Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen steht. Die Formel, welche man im zweiten Fall erhält, stimmt vorzüglich mit der Erfahrung überein.

Da man aus der Gleichung

$$\frac{J}{2}\bar{\omega}^2 = \frac{\frac{h\bar{\omega}}{2\pi}}{e^{\frac{h\bar{\omega}}{2\pi kT}} - 1} + \frac{h\bar{\omega}}{4\pi},$$

welche die mittlere Rotationsgeschwindigkeit $\bar{\omega}$ als Funktion der Temperatur T bestimmt, $\bar{\omega}$ explizite nicht berechnen kann, so ergibt sich eine sehr unbequeme Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_{2R} von T , welche wohl durch graphische Methoden am leichtesten auszuwerten ist. Die entsprechende Kurve ist in der Fig. 1, Kurve I dargestellt.

Die Einstein-Sternsche Rechnungsmethode stützt sich, wie wir sehen, auf die Annahme einer engen Analogie zwischen einem schwingenden Oszillator und einem rotierenden Dipol

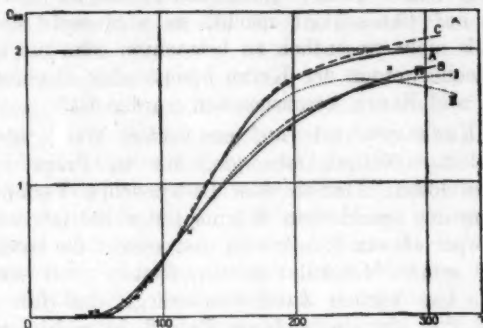


Fig. 1.

von entsprechender Umdrehungszahl, einer Analogie, die die Autoren durch folgende Überlegung zu rechtfertigen suchen: „Wie die Gesetze der Ausstrahlung auch sein mögen, so wird doch wohl daran festzuhalten sein, daß ein rotierender Dipol doppelt so viel Energie pro Zeiteinheit ausstrahlt als ein ein-dimensionaler Resonator, bei dem die Amplitude des elektrischen und mechanischen Moments gleich dem elektrischen und mechanischen Moment des Dipols ist. Analoges wird auch von dem Mittelwert der absorbierten Energie gelten.“ Es scheint jedoch die im letzten Satz ausgesprochene Behauptung durch die Rechnung von Fokker¹⁾ in Frage gestellt zu sein. Fokker hat nämlich die Wechselwirkung zwischen „festen“, rotierenden, elektrischen Dipolen und dem Strahlungsfelde nach den Regeln der Elektrodynamik, analog der Planckschen Rechnung für Oszillatoren, untersucht. Es ergab sich, daß der mittlere Zuwachs des Drehimpulses eines Dipols proportional der Ableitung der Strahlungsintensität nach der Schwingungsfrequenz ist, während für Oszillatoren die Absorption proportional der Strahlungsintensität selbst ist.

§ 4. Einstein und Stern bedienen sich der vereinfachenden Annahme, daß alle Dipole gleich schnell rotieren.

1) A. D. Fokker, l. c.

Diese Beschränkung wurde durch die Arbeit von Sackur¹⁾ beseitigt, welcher²⁾ eine etwas flachere Kurve als Einstein und Stern findet. Da die ganze Rechnung von Einstein und Stern mehr orientierenden Charakters ist und keinen Anspruch auf Genauigkeit macht, so wird wohl diese Ergänzung als nicht wesentlich zu betrachten sein, um so mehr als das Flacherwerden der Kurve bereits ohne Rechnung von Einstein und Stern vorausgesehen worden ist.

§ 5. Keesom³⁾ sucht auf eine andere Weise, aber doch mit Hilfe der Nullpunktsenergie, das in Frage stehende Problem zu lösen. Ähnlich dem Debyeschen Verfahren zur Berechnung der spezifischen Wärme fester Stoffe⁴⁾ behandelt er den Körper als ein Kontinuum und zerlegt die rotatorische Bewegung seiner Moleküle in ein System von stehenden Wellen, da „es keinem Zweifel unterliegt, daß für die Beschreibung der als ein molarer Prozeß betrachteten Fortpflanzung der erwähnten Gleichgewichtsstörung bei geeigneten vereinfachenden Voraussetzungen eine Differentialgleichung derselben Form, wie bei der Fortpflanzung einer Wellenbewegung in einem elastischen Medium gelten wird.“ Damit sich die Energie eines rotatorischen Freiheitsgrades für hohe Temperaturen dem Äquipartitionswerte $Nk/2$ nähert, nimmt er die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der betrachteten Wellenbewegung für jede Schwingungsart proportional der Quadratwurzel aus der Energie der betreffenden Schwingungsart an, und um der molekularen Struktur des Körpers gerecht zu werden, schneidet er, was die Grundidee der Debyeschen Rechnung bildet, das erhaltene „akustische Spektrum“ bei der $3N$ -Linie ab. Für die Energie einer Schwingungsart setzt er die neue Plancksche Formel (mit Nullpunktsenergie) ein.

Die ganze Rechnung stützt sich auf viele schwer kontrollierbare Annahmen und kann außerdem auf mathematische Strenge keinen Anspruch machen. Die sich ergebende Kurve für die rotatorisch spezifische Wärme verläuft ähnlich der Sackurschen flacher als die experimentelle von Eucken.

1) O. Sackur, l. c.

2) Nach Keesom, da mir die Arbeit von Sackur selbst nicht zugänglich war.

3) W. H. Keesom, l. c.

4) P. Debye, Ann. d. Phys. 39. 1912.

§ 6. Zuletzt sei noch der bemerkenswerten Ergebnisse der Fokkerschen¹⁾ Rechnung Erwähnung getan. Man kann bekanntlich, ohne auf deren Grund einzugehen, die Plancksche Formel für schwarze Strahlung als empirisch gegeben ansehen, um daraus, nach den Regeln der klassischen Elektrodynamik, die Energie eines elektrischen Oszillators im Gleichgewicht mit schwarzer Strahlung als Temperaturfunktion zu berechnen. Indem man die so erhaltene Formel als allgemein gültig für jeden Schwingungsvorgang betrachtet, kann man daraus durch Anwendung auf die elastischen Schwingungen eines festen Körpers einen Ausdruck für die spezifische Wärme (eiatomiger) fester Körper erhalten. Dabei nimmt man stillschweigend an, daß man jedes schwingende Gebilde derart mit elektrischer Ladung belegen kann, daß es dadurch zu einem elektrischen Oszillator wird, welcher bei jeder Temperatur im Gleichgewicht mit der schwarzen Strahlung stehen muß. Da man durch Ausführung dieses Gedankenganges so glänzende Resultate erzielte, so hat Fokker versucht, eine analoge Methode zur Berechnung der Rotationsenergie anzuwenden. Er denkt sich die Moleküle so mit elektrischer Ladung belegt, daß sie zu festen elektrischen Dipolen werden und berechnet nach den Regeln der gewöhnlichen Elektrodynamik und in Analogie mit der Einsteinschen Theorie der Brownschen Bewegung, deren Gleichgewicht mit einem elektromagnetischen Strahlungsfelde, in welchem die Intensitätsverteilung durch die Plancksche Formel gegeben ist. Die Kurve der rotatorisch spezifischen Wärme, die er auf diese Weise erhält, hat jedoch wieder beim absoluten Nullpunkte eine zur Temperaturachse senkrechte Tangente.

Da Einstein und Stern bei Benutzung der ursprünglichen Planckschen Formel für die Schwingungsenergie eines Oszillators eine ähnliche Kurve erhalten haben und erst durch Einführung der Nullpunktsenergie einen Anschluß an die Erfahrung erzielten, so wäre man geneigt, auch in den Fokkerschen Rechnungen dieselbe einzuführen. Leider ist dieser Weg ohne weitere Hypothesen nicht anwendbar, da die bloße Forderung, daß die Rotationsenergie für kleine Temperaturen gegen einen endlichen Grenzwert konvergieren soll, noch nicht

1) A. D. Fokker, l. c

eindeutig die Wechselwirkung zwischen den Dipolen und dem Strahlungsfelde bei beliebigen Temperaturen bestimmt. Es sind vielmehr verschiedene Wechselwirkungsgesetze denkbar, die alle zu einer Nullpunktsenergie für $T=0$ führen, von denen aber zurzeit keines mehr als das andere berechtigt erscheint. Das Teilen der ganzen Rotationsenergie in zwei Teile, wo der eine unabhängig von der Temperatur, der andere mit der schwarzen Strahlung nach den gewöhnlichen elektrodynamischen Regeln in Wechselwirkung tritt, ist, ohne Hinzuziehung ganz willkürlicher Hypothesen, durch den Umstand unmöglich gemacht, daß die Frequenz eines rotierenden Dipols mit seiner Energie zusammenhängt.¹⁾

§ 7. Die bis jetzt besprochenen Arbeiten bedienen sich zwar der Planckschen Strahlungsformel, operieren jedoch nicht explizite mit Quanten. Wir gehen zur Besprechung derjenigen Berechnungen über, die direkt von einer der beiden Quantentheorien ausgehen und deshalb formell viel strenger durchgeführt werden können, obwohl sie im Grunde genommen alle die Unklarheiten und Mängel der Quantentheorie mit sich führen.

Hier ist zuerst die Arbeit von Ehrenfest²⁾ zu erwähnen, welche sich auf die ursprüngliche Quantentheorie stützt. Ehrenfest macht die Annahme, daß die Umdrehungsgeschwindigkeiten ω (oder die Frequenzen $\nu = \omega/2\pi$) der Moleküle nur solche Werte annehmen können, welche der Gleichung

$$\frac{1}{2} J \omega^2 = \frac{1}{2} J (2\pi \nu)^2 = n \frac{h \nu}{2}$$

entsprechen. Dabei bedeutet J das Trägheitsmoment eines Moleküls und n eine ganze positive Zahl oder Null. In anderen Worten: die kinetische Energie der Rotation soll nur ein ganzes Vielfaches von $h\nu/2$ betragen können. Ehrenfest bemerkt dazu: „Daß hier der Quantenansatz mit ganzen Vielfachen von $h\nu/2$ statt von $h\nu$ operieren muß, läßt sich aus einem sehr allgemeinen Gesichtspunkt zeigen. Im vor-

1) Neuerdings hat Planck (Elster-Geitel-Festschrift, p. 313) die Berechnungen von Fokker wieder aufgenommen und im Sinne der Emissionsquantenhypothese umgearbeitet. Auf diese Arbeit werden wir im § 17 zurückkehren.

2) P. Ehrenfest, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, p. 451. 1913.

liegenden Anwendungsfall hat übrigens die Wahl zwischen den beiden Ansätzen nur Einfluß auf den Zahlenwert, den man aus dem beobachteten Temperaturverlauf der spezifischen Wärme für das molekulare Trägheitsmoment berechnet.“ Wir werden im § 13 diese Frage noch näher erörtern.

Die weitere Rechnung gestaltet sich ganz nach dem Planckschen Muster für Oszillatoren. Das Resultat ist eine Formel für die rotatorisch spezifische Wärme, die sich zwar, bei entsprechender Wahl von J , den beobachteten Werten für Wasserstoff bei niedriger Temperatur gut anpassen läßt, die aber im weiteren Verlauf ein Maximum, sodann ein Minimum und erst zuletzt ein asymptotisches Anschmiegen an den Äquipartitionswert Nk aufweist. Ein Verhalten, welches keiner der bis jetzt bekannten Tatsachen entspricht (vgl. Fig. 1, Kurve II).

Die Hypothese der diskontinuierlichen Verteilung der Rotationsgeschwindigkeiten wurde wohl zuerst von Lorentz auf dem Brüsseler Kongreß aufgestellt, der sie folgendermaßen formulierte:

$$\frac{1}{2} J (2\pi \nu)^2 = n h \nu.$$

Obleich die Nichtübereinstimmung der Ehrenfestschen Formel mit der Erfahrung noch nicht bekannt war, wurden schon damals in der Diskussion verschiedene Gründe dagegen geltend gemacht. Da auch Planck selbst seine ursprüngliche Quantentheorie zugunsten der Emissionsquanten aufgegeben hat, so könnte man wohl diese Annahme der Rotationsgeschwindigkeiten, die nur eine Reihe von diskreten Werten annehmen können, als bereits veraltet betrachten, hätten nicht die neuesten Messungen von E. v. Bahr und die daran anschließende Theorie der ultraroten Absorptionsstreifen von Bjerrum die Diskontinuität der Molekülrotation wieder höchstwahrscheinlich gemacht.

§ 8. Die Besprechung dieser Arbeiten verschieben wir bis zum § 18 und gehen sofort zu der angesagten Anwendung der neueren Quantentheorie über, um nachher die eingeleitete Diskussion wieder aufzunehmen. Dabei soll keineswegs behauptet werden, daß etwa die neue Plancksche Quantentheorie zu sichereren Resultaten führt, als die anderen Rechnungsmethoden; es sollen einfach alle ihre Konsequenzen mög-

lichst genau untersucht werden, weil sie zurzeit die einzig streng formulierte Hypothese darstellt, welche zur Erklärung der Fülle neu erkannter Tatsachen, die der klassischen Mechanik und Elektrodynamik widersprechen, aufgestellt wurde. Diese Theorie hat schon auf verschiedenen Gebieten gute Dienste geleistet, obwohl sie neuerdings unleugbar durch die eben erwähnten Versuche von E. v. Bahr stark in Frage gestellt wurde. Übrigens bietet sie auch den zurzeit wohl einzig genauen Weg, die Quanten auf die paramagnetischen Eigenschaften der Körper anzuwenden. Denn Oosterhuis¹⁾ und Keesom²⁾, die das bereits probiert haben, verfahren so, daß sie einfach in die Formel von Langevin

$$(1) \quad \chi = \frac{Nm^2}{3kT}$$

(χ = paramagnetische Suszeptibilität, m = molekulares magnetisches Moment, T = absolute Temperatur) an Stelle von kT , welches die mittlere Energie eines Freiheitsgrades nach der klassischen statistischen Mechanik darstellt, den Ausdruck für die mittlere Rotationsenergie nach Einstein und Stern (bzw. nach Keesom) einsetzen. Oosterhuis schreibt sogar: „Langevin hat in seiner kinetischen Theorie des Paramagnetismus das Gesetz von Curie theoretisch abgeleitet. Er kommt nämlich zu dem Resultat, daß die Suszeptibilität umgekehrt proportional mit der kinetischen Energie der Rotation der Molekeln ist.“ Daß diese letzte Aussage im allgemeinen nicht richtig sein kann, geht aus dem Umstande hervor, daß die Orientierung der Dipole in einem äußeren Richtungsfelde, offenbar nicht nur von der mittleren Rotationsenergie, sondern auch von ihrer Verteilung auf die einzelnen Moleküle abhängig ist. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur z. B. den Grenzfall ins Auge zu fassen, wo die Mehrzahl der Moleküle in Ruhe verbleibt, während einige wenige die ganze vorhandene Energie in sich aufgespeichert haben.

Es sei hier noch die Arbeit von Holm³⁾ erwähnt, die in enger Beziehung zu unserer Untersuchung steht. Denn Holm hat bereits die neuere Quantentheorie auf frei rotierende

1) E. Oosterhuis, *Phys. Zeitschr.* 14. p. 682. 1913.

2) W. H. Keesom, *Phys. Zeitschr.* 15. p. 8. 1914.

3) E. A. Holm, l. c.

Moleküle anzuwenden versucht. Seine Darstellungsweise läßt jedoch den Zusammenhang der beiden Fälle, der frei rotierenden und linear schwingenden Dipole nicht erkennen; auch antwortet sie nicht auf die Frage nach den Werten der Rotationsgeschwindigkeiten an den Grenzen der Elementargebiete gleicher Wahrscheinlichkeit. Übrigens bilden die Holmschen Rechnungen einen Spezialfall der im folgenden entwickelten (für $A = 0$).

§ 9. Da die Quantentheorie leider bis jetzt auf Gebilde von mehreren Freiheitsgraden noch nicht erweitert wurde¹⁾, so müssen wir uns jedenfalls auf die Betrachtung eines vereinfachten Modells eines paramagnetischen Stoffes beschränken, in welchem alle magnetischen Moleküle um feste, senkrecht zur magnetischen Achse des Moleküls und parallel der xy -Ebene gelegene Achsen rotieren. Den Winkel zwischen der z -Richtung und der Achse des magnetischen Dipols werden wir mit φ bezeichnen. Die Lage eines jeden Moleküls wird durch den entsprechenden Wert von φ (zwischen $-\pi$ und $+\pi$) eindeutig bestimmt. Ein so vereinfachtes Modell wird wohl ein ähnliches Verhalten in bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zeigen, wie ein allgemeineres, mit um feste Punkte drehbaren Molekülen.

Wir nehmen ein äußeres homogenes Magnetfeld von der Stärke H in der Richtung der z -Achse an. Die potentielle Energie eines Moleküls vom Momente m wird gleich

$$(2) \quad p = m H (1 - \cos \varphi) = A^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (A^2 = 2mH)$$

und der Ausdruck für die kinetische lautet

$$(3) \quad u = \frac{1}{2} J \dot{\varphi}^2 = \frac{\psi^2}{2J},$$

wo J das Trägheitsmoment eines Moleküls um die feste Achse bedeutet ($\psi = J\dot{\varphi}$).

Es ist offenbar, daß die hier angestellten Betrachtungen nicht nur für magnetische Moleküle in einem magnetischen Felde, sondern auch für verschiedene ähnliche Fälle gelten, wo das äußere Richtungsfeld durch den Ansatz (2) eingeführt werden kann.

¹⁾ Inzwischen haben Planck und Sommerfeld diese Erweiterung vorgenommen.

Für $A = 0$ erhalten wir frei rotierende Moleküle und für ein sehr großes A stellen sich alle Moleküle parallel dem äußeren Richtungsfelde ein und verhalten sich dann wie lineare Oszillatoren. Da φ in diesem Falle nur kleine Werte annehmen wird, so geht der Ausdruck für die gesamte Energie eines Moleküls

$$(4) \quad \varepsilon = \frac{1}{2} J \dot{\varphi}^2 + A^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$$

in den folgenden über:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} J \dot{\varphi}^2 + \frac{A^2}{4} \varphi^2$$

und wird identisch mit der Gleichung von Planck¹⁾, wenn wir $K = A^2/2$ setzen

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{J}} = \frac{A}{2\pi\sqrt{2J}}.$$

§ 10. Auf das so gewählte Modell wenden wir jetzt die neue Quantentheorie an oder genauer gesprochen denjenigen Teil dieser Theorie, den Planck „thermodynamisch“ nennt und der eine Verknüpfung der thermodynamischen mit den durch Einführung endlicher Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit umgeformten Methoden der klassischen statistischen Mechanik darstellt. Den „elektrodynamischen“ Teil der Quantentheorie, welcher auf der Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Oszillatoren und dem Strahlungsfelde beruht, mit Annahme quantenhafter Emission und kontinuierlicher Absorption nach den Regeln der gewöhnlichen Elektrodynamik, hat Planck selbst in einer nachher zu besprechenden Arbeit auf frei rotierende Dipole angewendet.

Wir müssen zuerst den unserem Modell entsprechenden „Zustandsraum“ ins Auge fassen. Er besteht aus einem Streifen der $\varphi\psi$ -Ebene, von der Breite 2π und unendlicher Länge parallel der ψ -Achse. Hier bedeutet φ den eben definierten Winkel („allgemeine Zustandskoordinate“) und ψ das zugehörige Moment („allgemeine Impulskoordinate“), gegeben durch die Gleichung

$$(5) \quad \psi = \frac{\partial u}{\partial \dot{\varphi}} = \frac{\partial}{\partial \dot{\varphi}} \left(\frac{1}{2} J \dot{\varphi}^2 \right) + J \dot{\varphi}.$$

1) M. Planck, „Vorlesungen über Wärmestrahlung“, II Aufl. Gleichung (205).

Es handelt sich jetzt darum, die Größe und die Gestalt der Elementargebiete gleicher Wahrscheinlichkeit möglichst konsequent aus der Quantentheorie abzuleiten. Was zunächst die Form anbetrifft, so sagt zwar Planck¹⁾: „Die Form und Lage der einzelnen Elementargebiete . . . müssen in jedem einzelnen Falle besonders festgestellt werden“; doch später, bei Behandlung des Falles linearer Oszillatoren²⁾: „Was zunächst die Form der Elementargebiete betrifft, so führt der Umstand, daß bei den ungestörten Schwingungen eines Oszillators die Phase sich fortwährend ändert, während die Amplitude konstant bleibt, zu dem Schluß, daß für den makroskopischen Zustand der Oszillatoren nur die Amplituden, nicht aber die Phasen in Betracht kommen, mit anderen Worten, daß die Elementargebiete in der $f\psi$ -Ebene begrenzt werden von Kurven $C = \text{konst.}$, d. h. von Ellipsen . . .“ Daraus geht wohl unzweideutig für unseren Fall hervor, daß die Elementargebiete von den Kurven $u + p = \text{konst.}$ begrenzt werden. Wir werden später sehen, daß diese Annahme bei der Berechnung der Suszeptibilität (oder was auf das gleiche hinauskommt, bei der Berechnung des mittleren $\cos \varphi$) gute Dienste leistet. Für ein großes A , wo unser allgemeiner Fall in denjenigen linearer Oszillatoren übergeht, werden auch die in Betracht kommenden Begrenzungskurven zu Ellipsen, wie es auch bei Planck der Fall ist.³⁾ Es scheint, als ob man die folgende allgemeine Regel aufstellen könnte: Bei der Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes eines Systems, das aus vielen gleichbeschaffenen Einzelsystemen von je einem Freiheitsgrade zusammengesetzt ist, werden die Elementargebiete gleicher Wahrscheinlichkeit von Kurven konstanter Gesamtenergie eines Einzelsystems begrenzt. Diese Kurven bilden immer eine konzentrische Schar, deren Zentrum durch die Gleichung $u + p = 0$ gegeben wird. Es ist dabei angenommen, daß die potentielle Energie p von der Gleichgewichtslage aus gerechnet, d. h. daß p gleich Null für $u = 0$ wird.³⁾

1) M. Planck, l. c. p. 125.

2) Ebenda. p. 136.

3) Daher lautet der angenommene Ausdruck (2) für die potentielle Energie $mH(1 - \cos \varphi)$ und nicht $-mH \cos \varphi$, wie bei Langevin. Der erste mißt die potentielle Energie von der Gleichgewichtslage im homogenen Felde aus, während der zweite die potentielle Energie in

Die Größe aller Elementargebiete muß untereinander gleich sein und, in unserem Fall wenigstens, gleich dem Universalwirkungsquantum h , denn für ein großes A geht unser Fall, wie bereits erwähnt, in denjenigen linearer Oszillatoren über, wo die Größe eines Elementargebietes unabhängig von r (also auch von $K = A^2/2$) ist. Da für große Felder die Größe der Elementargebiete unabhängig von dem äußeren Felde (A) und gleich h ist, so ist man wohl genötigt, dasselbe für beliebige A anzunehmen. Es scheint wieder, daß man das zur allgemeinen Regel erheben könnte.

§ 11. Die Schar der Begrenzungskurven der Elementargebiete gleicher Wahrscheinlichkeit ist also durch die folgende Gleichung gegeben:

$$(6) \quad \frac{\psi^2}{2J} + A^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} = C^2.$$

Wir suchen eine Reihe von Werten für C

$$(7) \quad 0, C_1, C_2, \dots, C_n \dots$$

so zu bestimmen, daß das zwischen der $(n-1)$ ten und der n ten Kurve gelegene n te Elementargebiet die Größe h annehme oder, was auf das gleiche hinauskommt, daß die von der n ten Kurve eingeschlossene Fläche nh betrage. Die analytische Bedingung dafür lautet:

$$\int d\psi d\varphi = nh,$$

$$\frac{\psi^2}{2J} + A^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} < C_n^2 \quad |\varphi| < \pi.$$

Wenn wir die Integration in bezug auf ψ ausführen, so erhalten wir (vgl. Fig. 2):

$$(8) \quad \begin{cases} 4 \int_0^g \sqrt{2J} \sqrt{C_n^2 - A^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}} d\varphi = nh, \\ g = \begin{cases} 2 \arcsin \frac{C_n}{A} & \text{für } C_n < A, \\ \pi & \text{für } C_n > A. \end{cases} \end{cases}$$

bezug auf Unendlichkeit darstellt ($H=0$). Beide Ausdrücke werden bei der Langevinschen Rechnungsweise angewendet und liefern natürlich dieselben Resultate, weil das von φ unabhängige Glied e^{mH} sich bei der Mittelwertbildung herauseliminiert.

Bei der Bestimmung von g haben wir den Umstand berücksichtigt daß der Zustandsraum nur Werte von φ zwischen $-\pi$ und $+\pi$ enthält. Es zerfallen deshalb alle die Elementargebiete, für welche $C_n > A$ ist, je in zwei symmetrisch zur φ -Achse gelegene Streifen (vgl. die schematische Darstellung in der Fig. 2). Solange die Kurve (6) die Geraden $\varphi = \pm \pi$ nicht schneidet, wird die obere Grenze g des Integrals (8) durch den Punkt bestimmt, wo diese Kurve die φ -Achse schneidet. Es findet das für $C_n < A$ statt. Für $C_n > A$ wird $g = \pi$.

Der Grenzfall $C = A$ entspricht dem Übergang von pendelnder zu rotierender Bewegung, die entsprechende Kurve (G in der Fig. 2) geht durch die Punkte $(\pm \pi, 0)$ hindurch und umschließt die Fläche

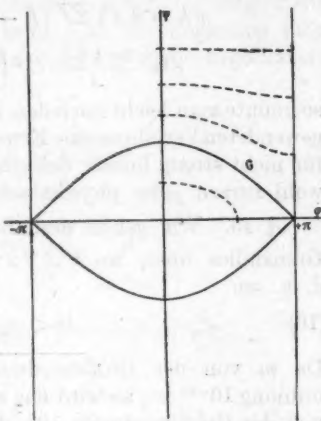


Fig. 2.

$$(9) \quad 4A\sqrt{2J} \int_0^{\pi} \cos \frac{\varphi}{2} d\varphi = 8A\sqrt{2J}.$$

§ 12. Falls sich C_n allgemein als Funktion von n aus (8) berechnen ließe so könnte man daraus weiter eine Formel für die mittlere Energie ableiten, die in sich, als Spezialfälle, ebenso die Formel von Planck für lineare Oszillatoren als auch die entsprechende für frei rotierende, „feste“ Dipole enthielte; auch für die Orientierung der Molekülachsen könnte man eine Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen, die für beliebige Feldstärken Geltung hätte. Leider ist das nicht durchführbar und wir müssen uns von vornherein auf die Betrachtung von Spezialfällen beschränken.

Von dem einen Grenzfall, wenn $8A\sqrt{2J}$ bedeutend größer als h ist, ist nicht viel zu sagen. Alle die in Betracht kommenden Elementargebiete liegen innerhalb der Kurve G , sehr nahe am Zentrum; da $\sin \varphi$ dann gleich φ gesetzt werden

darf, so werden die Begrenzungskurven zu Ellipsen: wir erhalten den Planckschen Fall linearer Oszillatoren.

Da sich das Integral in der Gleichung (8) zu elliptischen Integralen reduzieren läßt

$$\begin{aligned} nh &= 8A\sqrt{2J} \left\{ E - (1 - \alpha_n^2) K \right\} \\ &= \frac{2\pi\sqrt{2J}}{A} C_n^2 \left(1 - \frac{1}{16} \alpha_n^2 + \dots \right), \quad \alpha_n = \frac{C_n}{A} < 1 \end{aligned}$$

so könnte man leicht nach dem in dem folgenden Paragraphen angewendeten Verfahren eine Erweiterung der Planckschen Formel für nicht streng lineare Schwingungen erhalten, doch würde sie wohl zurzeit jeder physikalischen Bedeutung entbehren.

§ 13. Wir gehen deshalb zur Betrachtung des zweiten Grenzfalles über, wo $8A\sqrt{2J}$ bedeutend kleiner als h ist d. h. wo

$$(10) \quad H < \frac{h^2}{256 m J}.$$

Da m von der Größenordnung 10^{-20} , J von der Größenordnung 10^{-40} ist, so wird das rechte Glied der Ungleichheit (10) von der Größenordnung 10^5 , die Bedingung (10) wird also im allgemeinen für paramagnetische Körper erfüllt sein. Natürlich sind die ferromagnetischen Körper mit ihren großen „molekularen Feldern“ von unserer Betrachtung ausgeschlossen.

Die Ausgangsbedingung dieses Paragraphen ist auch identisch mit

$$C_1 \gg A,$$

da $C_1 = A$ wird für $8A\sqrt{2J} = h$. Die obere Grenze im Integrale (8) wird gleich π und durch die Substitution

$$x = \sin \frac{\varphi}{2},$$

wenn wir noch A/C_n mit α_n bezeichnen, verwandelt sich das betrachtete Integral in ein vollständiges elliptisches Integral von Legendre:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} nh &= 4\sqrt{2J} \int_0^\pi \sqrt{C_n^2 - A^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}} d\varphi \\ &= 8C_n \sqrt{2J} \int_0^1 \frac{\sqrt{1 - k_n^2 x^2}}{\sqrt{1 - x^2}} dx = 8C_n \sqrt{2J} E(k_n) \\ &= 4\pi\sqrt{2J} C_n \left\{ 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 \alpha_n^2 - \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}\right)^2 \frac{\alpha_n^4}{3} - \dots \right\}. \end{aligned} \right. \quad \alpha_n = \frac{A}{C_n}$$

Daraus müssen wir C_n als Funktion von n und A berechnen. Für $A = 0$ wird

$$C_n^{(0)} = \frac{n h}{4 \pi \sqrt{2J}}$$

und für kleine Werte von A können wir C_n in eine Reihe nach Potenzen von A^2 entwickeln. Um die Rechnung möglichst einfach zu gestalten, schreiben wir diese Entwicklung gleich in der folgenden Form:

$$(12) \quad C_n = \frac{n h}{4 \pi \sqrt{2J}} \frac{1}{1 + B_1 \gamma_n^2 + B_2 \gamma_n^4 + \dots},$$

wo wir

$$(13) \quad \gamma_n = \frac{A}{C_n^{(0)}} = \frac{4 \pi \sqrt{2J}}{n h} A$$

gesetzt haben.

Durch Einsetzen von (12) in (11) erhalten wir

$$\begin{aligned} & 1 + B_1 \gamma^2 + B_2 \gamma^4 + \dots \\ & = 1 - \frac{1}{4} \gamma^2 (1 + B_1 \gamma^2 + \dots)^2 - \frac{3}{64} \gamma^4 (1 + \dots)^4 + \dots, \end{aligned}$$

daraus

$$B_1 = -\frac{1}{4}, \quad B_2 = \frac{5}{64}$$

und

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} C_n &= \frac{n h}{4 \pi \sqrt{2J}} \frac{1}{1 - \frac{1}{4} \gamma_n^2 + \frac{5}{64} \gamma_n^4 + \dots} \\ &= \frac{n h}{4 \pi \sqrt{2J}} \left(1 + \frac{1}{4} \gamma_n^2 - \frac{1}{64} \gamma_n^4 + \dots \right). \end{aligned} \right.$$

Es sei jetzt:

$N \omega_n$ die Anzahl der Dipole im n ten Elementargebiet,

ε_n die mittlere Energie eines Dipols im n ten Elementargebiet und

$$(15) \quad \psi_n = C_n \sqrt{2J} \sqrt{1 - \alpha_n^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

der aus (6) berechnete Wert von ψ .

Dann erhalten wir, ähnlich wie bei Planck:

$$(16) \quad \varepsilon_n = \frac{1}{h} \iint \left(\frac{\psi^2}{2J} + A^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right) d\varphi d\psi,$$

wo die Integration auf das n te Elementargebiet erstreckt wird. Daraus folgt weiter:

$$(17) \quad \varepsilon_n = \frac{4}{h} \int_0^\pi d\varphi \int_{\psi_{n-1}}^{\psi_n} \left(\frac{\psi^2}{2J} + A^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right) d\psi = J_n - J_{n-1},$$

wo

$$\begin{aligned} J_n &= \frac{4}{h} \int_0^\pi \left(\frac{\psi_n^2}{6J} + A^2 \psi_n \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right) d\varphi \\ &= \frac{4C_n \sqrt{2J}}{h} \int_0^\pi \sqrt{1 - \kappa_n^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \left\{ \frac{C_n^2}{3} \left(1 - \kappa_n^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. + A^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right\} d\varphi \\ &= \frac{4C_n^2 \sqrt{2J}}{3h} \left\{ \int_0^\pi \sqrt{1 - \kappa_n^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}} d\varphi \right. \\ &\quad \left. + 2\kappa_n^2 \int_0^\pi \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sqrt{1 - \kappa_n^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}} d\varphi \right\}. \end{aligned}$$

Das erste Integral ist gleich $2E(K_n)$, das zweite formen wir um, indem wir

$$\sin \frac{\varphi}{2} = x$$

setzen. Es verwandelt sich in

$$\begin{aligned} 2 \int_0^1 \frac{x^3 \sqrt{1 - \kappa_n^2 x^2}}{\sqrt{1 - x^2}} dx &= 2 \int_0^1 \frac{x^3}{\sqrt{1 - x^2} \sqrt{1 - \kappa_n^2 x^2}} dx \\ &\quad - 2\kappa_n^2 \int_0^1 \frac{x^4}{\sqrt{1 - x^2} \sqrt{1 - \kappa_n^2 x^2}} dx. \end{aligned}$$

Indem wir jetzt von den folgenden Formeln Gebrauch machen:

$$\begin{aligned} \kappa^2 \int_0^1 \frac{x^3}{\sqrt{1 - x^2} \sqrt{1 - \kappa^2 x^2}} dx &= K - E, \\ 3\kappa^2 \int_0^1 \frac{x^4}{\sqrt{1 - x^2} \sqrt{1 - \kappa^2 x^2}} dx &= K \left(1 + \frac{2}{\kappa^2} \right) - 2E \left(1 + \frac{1}{\kappa^2} \right) \end{aligned}$$

erhalten wir

$$(18) \left\{ \begin{aligned} \int_0^\pi \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sqrt{1 - x_n^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}} d\varphi &= 2 \\ &\left\{ \frac{K-E}{x_n^2} - \frac{1}{3} K \left(1 + \frac{2}{x_n^2}\right) + \frac{2}{3} E \left(1 + \frac{1}{x_n^2}\right) \right\} \\ &= \frac{2}{3} \frac{1}{x_n^2} \left\{ (1 - x_n^2) (K - E) + x_n^2 E \right\} \\ &= \frac{\pi}{2} \left\{ 1 - \frac{3}{8} x_n^2 + \dots \right\} \end{aligned} \right.$$

und

$$\begin{aligned} J_n &= \frac{8 C_n^2 \sqrt{2J}}{3h} \left\{ E + \frac{\pi x_n^2}{2} \left(1 - \frac{3}{8} x_n^2 + \dots \right) \right\} \\ &= \frac{4\pi C_n^2 \sqrt{2J}}{3h} \left\{ 1 + \frac{3}{4} x_n^2 - \frac{27}{64} x_n^4 + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Indem wir hier für C_n den Wert (14) und für x_n^2 den daraus folgenden Ausdruck

$$\gamma_n^2 (1 - \frac{1}{4} \gamma_n^2 + \dots)^2 = \gamma_n^2 (1 - \frac{1}{2} \gamma_n^2 + \dots)$$

einsetzen, erhalten wir

$$(19) \left\{ \begin{aligned} J_n &= \frac{n^3 h^2}{3 \cdot 32 \pi^2 J} \left(1 + \frac{3}{4} \gamma_n^2 + \frac{9}{64} \gamma_n^4 + \dots \right) \\ &\left\{ 1 + \frac{3}{4} \gamma_n^2 \left(1 - \frac{1}{2} \gamma_n^2 \right) - \frac{27}{64} \gamma_n^4 + \dots \right\} \\ &= \frac{n^3 h^2}{3 \cdot 32 \pi^2 J} \left(1 + \frac{3}{2} \gamma_n^2 - \frac{3}{32} \gamma_n^4 + \dots \right) \\ &= \frac{k\Theta}{3} n^3 + \frac{1}{2} n A^2 - \frac{\pi^2 J}{h^2} \frac{A^4}{n} + \dots, \end{aligned} \right.$$

wo wir

$$(20) \quad k\Theta = \frac{h^2}{32 \pi^2 J}$$

gesetzt haben. Die Konstante Θ hat die Dimensionen der Temperatur.

Aus (17) und (19) erhalten wir

$$(21) \quad \epsilon_n = k\Theta(n^3 - n) + \frac{k\Theta}{3} + \frac{A^2}{2} + \frac{\pi^2 J}{h^2} A^4 \left(\frac{1}{n-1} - \frac{1}{n} \right)$$

(für $n=1$ fällt das Glied $1/n-1$ weg).

Die weitere Rechnung gestaltet sich ganz wie bei Planck und Ehrenfest. Wir schreiben sie daher schematisch und möglichst kurz nieder.

Die Gesamtenergie wird:

$$E = N \sum_1^{\infty} \omega_n \varepsilon_n.$$

Die Bedingungen dafür, daß die Entropie bei vorgegebener Gesamtenergie ein Maximum wird, lauten

$$\delta S = \sum_1^{\infty} (\log \omega_n + 1) \delta \omega_n = 0, \quad \sum \delta \omega_n = 0, \quad \sum \varepsilon_n \delta \omega_n = 0.$$

Es folgt daraus

$$\log \omega_n + \beta \varepsilon_n + \text{Konst.} = 0,$$

$$\omega_n = \alpha e^{-\beta \varepsilon_n}.$$

Aus der thermodynamischen Beziehung

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

folgt wie gewöhnlich

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

und

$$(22) \quad \omega_n = \alpha e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \alpha e^{-\frac{\Theta}{T}(n^2 - n) + \left(\frac{k\Theta}{3} + \frac{A^2}{2}\right) \frac{1}{kT}} = \alpha_1 e^{-\frac{\Theta}{T}(n^2 - n)},$$

wenn wir in (21) nur die Glieder bis zu der zweiten Potenz von A beibehalten.¹⁾ Die Konstante α_1 hängt von A und T , nicht aber von n ab.

Der Ausdruck für die mittlere Energie eines Freiheitsgrades wird

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{\varepsilon}_R &= \frac{\sum_1^{\infty} \varepsilon_n e^{-\frac{\Theta}{T}(n^2 - n)}}{\sum_1^{\infty} e^{-\frac{\Theta}{T}(n^2 - n)}} \\ &= \frac{k\Theta \sum_1^{\infty} (n^2 - n) e^{-\frac{\Theta}{T}(n^2 - n)} + \left(\frac{k\Theta}{3} + \frac{A^2}{2}\right) \sum_1^{\infty} e^{-\frac{\Theta}{T}(n^2 - n)}}{\sum_1^{\infty} e^{-\frac{\Theta}{T}(n^2 - n)}}, \\ \bar{\varepsilon}_R &= \frac{k\Theta}{3} + \frac{A^2}{2} + k\Theta \cdot \frac{2e^{-\frac{2\Theta}{T}} + 6e^{-\frac{6\Theta}{T}} + \dots}{1 + e^{-\frac{2\Theta}{T}} + e^{-\frac{6\Theta}{T}} + \dots}. \end{aligned} \right.$$

1) Das letzte hingeschriebene Glied in (21) könnte auch leicht berücksichtigt werden, da es höchstens in den einigen ersten Glieder der Reihenentwicklung (23) eine Rolle spielen würde.

Dasselbe können wir auch, wie es Ehrenfest und Holm getan haben, in der Form schreiben

$$(23') \quad \epsilon_R = \frac{k\Theta}{3} + \frac{A^2}{2} - k\Theta \frac{d \log Q(\sigma)}{d\sigma},$$

wenn wir

$$\sigma = \frac{\Theta}{T} \quad \text{und} \quad Q(\sigma) = \sum_1^{\infty} e^{-\sigma(n^2 - n)}$$

setzen.

Durch Differentiation der Formel (23) oder (23') nach T und Multiplikation mit $2N$ erhalten wir den Ausdruck für die rotatorisch spezifische Wärme zweier Freiheitsgrade

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} c_{2R} &= 2Nk \frac{\Theta^2}{T^2} \frac{d^2 \log Q(\sigma)}{d\sigma^2} \\ &= 8Nk \frac{\Theta^2}{T^2} \frac{e^{-\frac{2\Theta}{T}}}{\left(1 + e^{-\frac{2\Theta}{T}} + \dots\right)^2} \left(1 + 9e^{-\frac{4\Theta}{T}} + \dots\right). \end{aligned} \right.$$

Wir sehen, daß der Wert der eben berechneten spezifischen Wärme für kleine äußere Richtungsfelder von deren Größe unabhängig ist, da A^2 in dem Ausdrucke für die mittlere Energie nur als additive Konstante auftritt. Die Formel (24) ist identisch mit der Holmschen (25). Sie ist für kleine T unmittelbar brauchbar. Für große T , kleine σ , können wir nach dem Ehrenfest'schen Muster mittels der Jacobischen Thetafunktionen den Ausdruck für $Q(\sigma)$ umändern, indem wir bemerken, daß¹⁾

$$Q(\sigma) = \sum_1^{\infty} e^{-\sigma(n^2 - n)} = \frac{1}{2} e^{\frac{\sigma}{4}} \vartheta_2\left(o, \frac{i\sigma}{\pi}\right)$$

und²⁾

$$\begin{aligned} \vartheta_2(o, \tau) &= \sqrt{\frac{i}{\tau}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n e^{-\frac{\pi i}{\tau} n^2} \\ &= \sqrt{\frac{i}{\tau}} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{\pi i}{\tau} n^2} \right\}. \end{aligned}$$

Daraus erhalten wir

$$(25) \quad Q(\sigma) = \sum_1^{\infty} e^{-\sigma(n^2 - n)} = \frac{1}{2} e^{\frac{\sigma}{4}} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{\pi^2}{\sigma} n^2} \right\}$$

1) Weierstrass-Schwarz, „Formel zum Gebrauch elliptischer Funktionen“, § 35, Gl. (2).

2) Ebenda, § 37, Gl. (4).

eine Gleichung, die wir auch später brauchen werden. Durch Einsetzen in (24) ergibt sich (für große T):

$$(24') \quad c_{2R} = Nk \left\{ 1 - \frac{4\pi^2}{\Theta^2} T^2 \left(\pi^2 - \frac{2\Theta}{T} \right) e^{-\frac{\pi^2 T}{\Theta}} + \dots \right\}.$$

Formel (24) ist für $T < \Theta$ und Formel (24') für $T > \Theta$ bequem brauchbar. Aus der ersten ersehen wir, daß für verschwindende T die rotatorisch spezifische Wärme exponentiell verschwindet und aus (24'), daß sie für große T gegen den Äquipartitionswert Nk konvergiert. Die quantitative Übereinstimmung mit den Euckenschen Wasserstoffmessungen ist weniger befriedigend. Für $\Theta = 285$ verlaufen zwar bis zu etwa $T = 14C$ die experimentelle und die aus (24) berechnete Kurve merklich zusammen, für hohe Temperaturen aber wird die experimentelle bedeutend flacher (Fig. 1, Kurve A). Man konnte, wie Keesom³⁾ bemerkt, dieses Verhalten durch Annahme dreier verschiedener Hauptträgheitsmomente für das Wasserstoffmolekül erklären. Man braucht ja nicht mehr, wie in der klassischen kinetischen Gastheorie, die Moleküle zweiatomiger Gase als Rotationskörper anzunehmen, um der Tatsache gerecht zu werden, daß nur zwei Rotationsfreiheitsgrade ihren Teil zur spezifischen Wärme beitragen. Die Rotation um die Molekülachse bleibt mindestens bei niedrigen und gewöhnlichen Temperaturen konstant, nicht wegen der Symmetrie des Moleküls um diese Achse, sondern wegen der Kleinheit des entsprechenden Trägheitsmomentes. Es verhält sich die Sache ganz ähnlich wie mit den „starren“ Verbindungen, ohne deren Einführung die klassische kinetische Gastheorie nicht auskommen konnte, mit deren Deutung jedoch sie so viele Schwierigkeiten hatte. Eine vollständig starre Verbindung beteiligte sich an der Wärmebewegung nicht, während eine noch so wenig nachgebende, sich ins thermische Gleichgewicht mit den übrigen Freiheitsgraden einstellen mußte, um einen Beitrag von der Größe $\frac{1}{2}kT$ zur Gesamtenergie zu steuern. Diese Diskontinuität suchte man dadurch plausibel zu machen, daß man die Tatsache hervorhob, daß für unendlich wachsende „Starrheit“ einer Verbindung auch die Zeit des Sicheinstellens des Gleichgewichtszustandes unendlich wachsen müsse; eine Erklärung, die in

1) W. H. Keesom, Phys. Zeitschr. 15. p. 9. 1914.

verschiedenen Fällen nicht ausreichend war. Im Lichte der hier behandelten Planckschen Theorie verhält sich die Sache so, daß die starren Verbindungen Schwingungen von so hohem ν entsprechen, daß ihr Beitrag zur spezifischen Wärme bei gewöhnlichen Temperaturen noch praktisch Null bleibt, d. h. die mittlere Energie der ausgeführten Schwingungen ist noch unabhängig von der Temperatur und gleich der Nullpunktsenergie $h\nu/2$. Sie kann für sehr starre Verbindungen sehr beträchtliche Werte annehmen. Wenn wir nach der klassischen kinetischen Gastheorie sagen, daß ein Wasserstoffmolekül z. B. fünf Freiheitsgrade besitzt, so bedeutet das nichts anderes, als daß außer den drei Freiheitsgraden der Translation und zwei der Drehung um senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Wasserstoffatome gelegene Achsen, mit verhältnismäßig großen Trägheitsmomenten, allen anderen Bewegungen, wie z. B. derjenigen der Rotation um die Molekülachse oder Schwingung der beiden Atome gegeneinander, so kleine Trägheitsmomente oder so große Schwingungszahlen entsprechen, daß im betrachteten Temperaturbereiche ihre Energien noch konstant, d. h. gleich den entsprechenden Nullpunktsenergien bleiben. Es werfen diese Betrachtungen ein eigentümliches Licht auf das Problem der inneren Energie der Moleküle und Atome.

Wenn wir das oben Gesagte auf unseren Fall anwenden, so müssen wir die Formel (24) für die rotatorisch spezifische Wärme folgendermaßen schreiben:

$$(24a) \quad \left\{ \begin{aligned} C = Nk \frac{\Theta_1^2}{T^2} \frac{d^2 \log Q(\sigma_1)}{d\sigma_1^2} + Nk \frac{\Theta_2^2}{T^2} \frac{d^2 \log Q(\sigma_2)}{d\sigma_2^2} \\ + Nk \frac{\Theta_3^2}{T^2} \frac{d^2 \log Q(\sigma_3)}{d\sigma_3^2}, \end{aligned} \right.$$

wo $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ mittelst der Gleichung (20) mit den drei Hauptträgheitsmomenten des Wasserstoffmoleküls J_1, J_2, J_3 zusammenhängen. Wegen der Kleinheit des Trägheitsmomentes J_3 um die Molekülachse wird Θ_3 so groß, daß das entsprechende Glied in (24a) verschwindet. Für $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$ geht die Formel (24a) in die ursprüngliche Formel (24) über. Wenn wir die Annahme der Gleichheit von Θ_1 und Θ_2 (oder J_1 und J_2) fallen lassen, so bleibt in der Formel (24a) eine willkürliche Konstante mehr und es ist selbstverständlich, daß wir dann eine viel bessere Übereinstimmung mit der

Erfahrung erzielen können. Nichtsdestoweniger ist die Annahme eines nicht axialsymmetrischen Wasserstoffmoleküls als höchstunwahrscheinlich zu bezeichnen. Die Kurve *B* in der Fig. 1 ist z. B. für $\Theta_1 = 224^\circ$ und $\Theta_2 = 429^\circ$ gezeichnet; sie verläuft viel länger als die Kurve *A* mit der experimentellen zusammen und erst bei gewöhnlichen Temperaturen gibt sie etwas kleinere als die von Eucken gemessenen Werte an, was sich dadurch erklären läßt, daß bei diesen Temperaturen, bei Wasserstoff andere Freiheitsgrade als die drei Translationen und die drei berücksichtigten Rotationen sich bereits fühlbar machen. Diese Erklärung wird dadurch bestätigt, daß, wie die verschiedenen Messungen bei höheren Temperaturen zeigen, die spezifische Wärme des Wasserstoffs beim Werte $\frac{5}{2} Nk$ nicht stehen bleibt, sondern stetig weiter wächst.

Bei Benutzung der ursprünglichen Formel (24) mit einem Θ hat der Verfasser auf graphischem Wege, noch ehe er die Arbeit von Holm kannte, die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung für $\Theta = 285$ gefunden; es ist das derselbe Wert, den Holm in seiner Arbeit angibt, es entspricht aber einem 4 (oder 16) mal so kleinem Werte des Trägheitsmomentes *J*, weil Holm anstatt unserer Gleichung (20)

$$\Theta = \frac{h^2}{8\pi^2 J K} \quad \left(\text{oder } \Theta = \frac{h^2}{2\pi^2 J K} \right)$$

erhält. Es hängt das von den Werten ab, die man für die Rotationsgeschwindigkeiten an den Grenzen der Elementargebiete gleicher Wahrscheinlichkeit annimmt, welche ihrerseits durch die Fläche dieser Gebiete eindeutig bestimmt werden. Da unsere Darstellungsweise einen kontinuierlichen Übergang zwischen dem Fall schwingender und demjenigen frei rotierender Dipole liefert, so scheint die hier angenommene Einteilung des Phasenraums die einzig konsequente Anwendung der neuen Quantentheorie zu sein. Beim Kleinerwerden des äußeren Richtungsfeldes zerfallen immer mehr Elementargebiete in zwei unzusammenhängende, symmetrisch zur φ -Achse gelegene Teile, und da der Übergang kontinuierlich stattfindet, so können wir nicht umhin, die beiden Teile zusammen als ein Elementargebiet zu betrachten. Insbesondere folgt daraus für den Fall frei rotierender Dipole, daß jedes Elementargebiet aus zwei symmetrisch zur φ -Achse gelegenen, rechtwinkligen Streifen besteht. Die Fläche der beiden zusammen muß

gleich h gesetzt werden und für die Grenzfrequenzen erhalten wir [vgl. Gleichungen (14) und (15)] die Werte

$$(26) \quad \nu_n = \frac{\omega_n}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \frac{n h}{4\pi J},$$

also zwei- bzw. viermal so kleine wie bei Holm.

Durch Einsetzen des Wertes $\Theta = 285$ in (20) erhalten wir

$$(27) \quad J_{H_2} = 0,34 \cdot 10^{-41},$$

während Einstein und Stern $1,47 \cdot 10^{-41}$, Ehrenfest $0,69 \cdot 10^{-41}$ und Holm $1,38 \cdot 10^{-41}$ (oder $4 \times 1,38 \cdot 10^{-41}$) erhielten. Die drei letzten Werte sind hier zehnmal kleiner angegeben als in den Originalarbeiten; es ist leicht, sich davon zu überzeugen, daß in der Arbeit von Ehrenfest aus $\sigma T = 570$, $J = 0,69 \cdot 10^{-41}$ und nicht $0,69 \cdot 10^{-40}$ folgt. Derselbe Druck- oder Rechenfehler wurde dann in die Arbeit von Holm aufgenommen.

Der aus dem Werte (27) von J approximativ ermittelte Wert des Durchmessers eines Wasserstoffmoleküls fällt noch kleiner aus wie bei Einstein und Stern und bei Holm. Die Übereinstimmung mit den Schätzungen nach der kinetischen Gastheorie wird noch weniger befriedigend.¹⁾

§ 14. Die ausgeführten Rechnungen gestatten uns auch, wie oben erwähnt, einen quantentheoretischen Ausdruck für die paramagnetische Suszeptibilität zu finden.

Da die potentielle Energie eines Moleküls durch die Formel

$$(28) \quad p = \frac{A^2}{2} (1 - \cos \varphi)$$

gegeben wird, so werden wir zuerst die mittlere potentielle Energie einer „magnetischen Molekel“ berechnen, daraus den mittleren $\cos \varphi$ mit Hilfe der Gleichung

$$\overline{\cos \varphi} = 1 - \frac{2}{A^2} \bar{p}$$

und zuletzt die magnetische Suszeptibilität nach der Formel

$$(29) \quad \chi = \frac{N m}{H} \overline{\cos \varphi}.$$

Bezeichnen wir mit p_n die mittlere potentielle Energie eines Moleküls im n ten Elementargebiet, so wird

1) Vgl. auch D. A. Goldhammer, „Quantentheorie und molekulare Struktur“. Verh. d. D. Phys. Ges. 16. p. 707. 1914.

$$\begin{aligned}
 p_n &= \frac{4}{h} \int_0^{\pi} \int_{\psi_{n-1}}^{\psi_n} A^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} d\varphi d\psi = \frac{4}{h} \int_0^{\pi} A^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} (\psi_n - \psi_{n-1}) d\varphi \\
 &= \frac{4A^2 C_n \sqrt{2J}}{h} \int_0^{\pi} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \left\{ \sqrt{1 - \kappa_n^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{1 - \kappa_{n-1}^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \right\} d\varphi,
 \end{aligned}$$

wo ψ_n durch die Gleichung (15) gegeben wird ($\psi_0 = 0$).

Wenn wir jetzt von der Gleichung (18) Gebrauch machen, erhalten wir

$$p_1 = \frac{2\pi\sqrt{2J}}{h} A^2 C_1 \left(1 - \frac{3}{8} \frac{A^2}{C_1^2}\right)$$

und für $n = 2, 3 \dots$

$$\begin{aligned}
 (30) \quad p_n &= \frac{2\pi\sqrt{2J}}{h} A^2 C_n \left(1 - \frac{3}{8} \frac{A^2}{C_n^2}\right) \Big|_{n-1}^n \\
 &= \frac{2\pi\sqrt{2J}}{h} A^2 \left\{ C_n - C_{n-1} - \frac{3}{8} A^2 \left(\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C_{n-1}} \right) \right\},
 \end{aligned}$$

und da nach (14)

$$C_n = \frac{nh}{4\pi\sqrt{2J}} \left(1 + \frac{1}{4} \gamma_n^2 + \dots\right) = \frac{nh}{4\pi\sqrt{2J}} + A^2 \frac{\pi\sqrt{2J}}{nh},$$

so erhalten wir durch Einsetzen dieses Wertes in (30)

$$\begin{aligned}
 p_1 &= \frac{A^2}{2} - \frac{2\pi^2 J}{h^3} A^4, \\
 p_n &= \frac{A^2}{2} - \frac{2\pi^2 J}{h^3} A^4 \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n-1} \right),
 \end{aligned}$$

und daraus für den mittleren $\cos \varphi$ im n -Elementargebiet nach (29)

$$(31) \quad \begin{cases} \overline{(\cos \varphi)}_1 = \frac{4\pi^2 J}{h^3} A^2 = \frac{1}{4k\Theta} mH, \\ \overline{(\cos \varphi)}_n = \frac{4\pi^2 J}{h^3} A^2 \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n-1} \right) \\ \quad = -\frac{1}{8k\Theta} \frac{A^2}{n(n-1)} = -\frac{1}{4k\Theta} \frac{mH}{n(n-1)}. \end{cases}$$

Da wir die Verteilungsdichte der Moleküle schon berechnet haben [Gleichung (22)], so können wir den Ausdruck für $\overline{\cos \varphi}$ unmittelbar hinschreiben

$$\overline{\cos \varphi} = \frac{mH}{4k\Theta} \frac{1 - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n(n-1)} e^{-\frac{\Theta}{T}(n^2-n)}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\Theta}{T}(n^2-n)}}.$$

Diesen Ausdruck brauchen wir nur noch mit Nm zu multiplizieren und durch B zu dividieren, um die gesuchte Formel für die magnetische Suszeptibilität zu erhalten

$$(32) \quad \chi = \frac{Nm}{4k\Theta} \frac{1 - \frac{1}{2}e^{-\frac{2\Theta}{T}} - \frac{1}{6}e^{-\frac{6\Theta}{T}} - \dots}{1 + e^{-\frac{2\Theta}{T}} + e^{-\frac{6\Theta}{T}} + \dots}.$$

Um diese Formel auch für hohe Temperaturen brauchbar zu machen, integrieren wir die Gleichung (25) gliedweise in bezug auf σ , indem wir in der Klammer rechts nur das erste Glied berücksichtigen, was für $\sigma < 1$, also $T > \Theta$, jedenfalls erlaubt ist. Wir erhalten so

$$\begin{aligned} \sigma - \sum_2^{\infty} \frac{e^{-\sigma(n^2-n)}}{n^2-n} &= \frac{1}{2} \int e^{\sigma/4} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} d\sigma + \text{Konst.} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int \frac{1 + \frac{\sigma}{4} + \dots}{\sqrt{\sigma}} d\sigma + \text{Konst.} \\ &= \sqrt{\pi} \sqrt{\sigma} + \frac{\sqrt{\pi}}{12} \sigma^{3/2} + \dots + \text{Konst.} \end{aligned}$$

und da für $\sigma = 0$

$$\sum_2^{\infty} \frac{e^{-\sigma(n^2-n)}}{n^2-n} = \sum_2^{\infty} \frac{1}{n^2-n} = \sum_2^{\infty} \left(\frac{1}{n-1} - \frac{1}{n} \right) = 1,$$

so wird

$$1 - \sum_2^{\infty} \frac{e^{-\sigma(n^2-n)}}{n^2-n} = \sqrt{\pi} \sqrt{\sigma} - \sigma + \frac{1}{12} \sqrt{\pi} \sigma^{3/2} + \dots$$

und indem wir das und (25) in (32) einsetzen, erhalten wir (für $T > \Theta$)

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{Nm^2}{4k\Theta} \frac{\sqrt{\pi} \sqrt{\sigma} - \sigma + \frac{1}{12} \sqrt{\pi} \sigma^{3/2} + \dots}{\frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\sigma}} \left(1 + \frac{\sigma}{4} + \dots \right)} \\ &= \frac{Nm^2}{2kT} \left(1 - \sqrt{\frac{\Theta}{\pi T}} - \frac{\Theta}{6T} + \dots \right). \end{aligned}$$

Wir sehen, daß für hohe Temperaturen χ gleich $Nm^2/2kT$ wird, während nach dem Curie-Langevinschen Gesetz eine 3 im Nenner stehen sollte. Das kommt daher, daß unsere

Rechnung für magnetische Moleküle von nur einem rotatorischen Freiheitsgrade durchgeführt wurde, und man kann sich leicht überzeugen, daß auch die Langevinsche Rechnungsweise in diesem Falle denselben Faktor im Nenner geliefert hätte. Es wird also wohl erlaubt sein, den erhaltenen Ausdruck für die magnetische Suszeptibilität einfach mit $\frac{2}{3}$ zu multiplizieren, und wenn wir noch den Wert der Suszeptibilität für $T = 0$ mit χ_0 bezeichnen, so können wir endgültig schreiben

$$(33) \quad \chi_0 = \frac{Nm^2}{6k\Theta},$$

$$(34) \quad \chi = \chi_0 \frac{1 - \frac{1}{2}e^{-\frac{2\Theta}{T}} - \frac{1}{8}e^{-\frac{6\Theta}{T}} + \dots}{1 + e^{-\frac{2\Theta}{T}} + e^{-\frac{6\Theta}{T}} + \dots},$$

und die Näherungsformel für hohe Temperaturen

$$(35) \quad \chi = 2\chi_0 \frac{\Theta}{T} \left(1 - \sqrt{\frac{\Theta}{\pi T}} - \frac{\Theta}{6T} + \dots \right).$$

Wir wollen noch bemerken, daß χ die spezifische Suszeptibilität, d. h. die Suszeptibilität bezogen auf ein Gramm Substanz bedeutet, wenn wir unter N die Anzahl „magnetischer Moleküle“ in einem Gramm Substanz verstehen.

§ 15. Nach der eben abgeleiteten Formel ist das Verhältnis χ/χ_0 eine universelle Funktion des Verhältnisses T/Θ . Diese Funktion ist in der Fig. 3 dargestellt. Das Curie-Langevinsche Gesetz entspricht einer Hyperbel mit den beiden Achsen als Asymptoten. Wir sehen, daß für hohe Temperaturen die aufgezeichnete Kurve wirklich in eine solche Hyperbel übergeht, daß mit abnehmender Temperatur jedoch die Suszeptibilität immer langsamer anwächst und in der Nähe des absoluten Nullpunktes schließlich konstant und gleich χ_0 wird. Der allgemeine Verlauf entspricht demjenigen, den Oosterhuis erhalten hat, obwohl von einer quantitativen Übereinstimmung keine Rede sein kann, denn der Wert der Suszeptibilität, wie er durch die Gleichung (34) gegeben wird, ist keineswegs umgekehrt proportional der mittleren Energie der Rotation. Da für hohe Temperaturen

die Quantenrechnung bekanntlich immer dasselbe liefert wie die klassische statistische Mechanik, so wird auch hier

$$\chi = \frac{N m^2}{8 \varepsilon_{2R}},$$

aber bereits bei Temperaturen, wo ε_{2R} noch merklich gleich kT ist ($\Theta < T < 100\Theta$), treten Abweichungen vom Curie-Langevinschen Gesetz auf und schließlich wird beim absoluten Nullpunkte

$$\chi = \frac{N m^2}{9 \varepsilon_{2R}}$$

[ε_{2R} nach der Formel (24)]. Daß bei solchem Stand der Dinge die beiden Formeln verschiedene und keineswegs proportionale

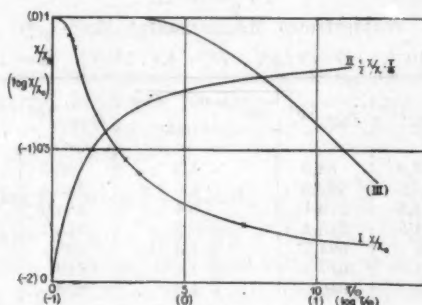


Fig. 3.

Werte für J liefern, ist offenbar. Wir lassen einige Tabellen folgen, welche zeigen, daß durch passende Wahl von χ_0 und Θ eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu erzielen ist. Jedenfalls müssen wir nicht außer acht lassen, daß wir über zwei Konstanten verfügen. Um diese in jedem einzelnen Falle zu finden, ist es zweckmäßig, logarithmische Diagramme zu gebrauchen. Kurve 3 in der Fig. 3 zeigt $\log \chi/\chi_0$, aufgetragen als Funktion von $\log T/\Theta$. Wenn man nach den experimentellen Daten die Kurve von $\log \chi$ als Funktion von $\log T$ aufzeichnet, so werden durch die Verschiebungen parallel der beiden Achsen, mittels welcher man die beiden Kurven zur Deckung bringen kann, die Werte von Θ und χ_0 bestimmt.

Tabelle I.

Kristallisiertes Mangansulfat $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^1)$

$$\chi = 3,10 \cdot 10^{-2}, \quad \Theta = 0,316^\circ, \quad (J = 1,1 \cdot 10^{-39}, \quad m = 1,69 \cdot 10^{-20})$$

T	$\chi_{\text{beob.}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{ber.}} \cdot 10^6$	$100 \frac{\chi_{\text{beob.}} - \chi_{\text{ber.}}}{\chi_{\text{beob.}}}$	$\chi_{\text{o.ost.}} \cdot 10^6$	$100 \frac{\chi_{\text{beob.}} - \chi_{\text{o.ost.}}}{\chi_{\text{beob.}}}$
288,7° K	66,3	66,5	-0,3	66,3	0
169,6°	111,5	112,7	-1,0	112,6	-0,9
77,4°	247	244,1	+1,2	245	+0,8
70,5°	270	267,7	+0,9	268	+0,7
64,9°	292	290,3	+0,6	291	+0,4
20,1°	914	905,8	+0,9	904	+1,1
17,8°	1021	1019	+0,2	1015	+0,6
14,4°	1233	1249	-1,3	1231	+0,2

Tabelle II.

Wasserfreies Mangansulfat $\text{MnSO}_4^1)$

$$\chi_0 = 689 \cdot 10^{-6}, \quad \Theta = 22,4^\circ, \quad (J = 4,4 \cdot 10^{-41}, \quad m = 1,80 \cdot 10^{-20})$$

T	$\chi_{\text{beob.}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{ber.}} \cdot 10^6$	$100 \frac{\chi_{\text{beob.}} - \chi_{\text{ber.}}}{\chi_{\text{beob.}}}$	$\chi_{\text{o.ost.}} \cdot 10^6$	$100 \frac{\chi_{\text{beob.}} - \chi_{\text{o.ost.}}}{\chi_{\text{beob.}}}$
293,9° K	87,8	88,9	-1,3	86,3	+1,7
169,6°	144,2	142,2	+1,5	145,4	-0,8
77,4°	274,8	276,1	-0,4	284,0	-3,3
64,9°	314,5	313,4	+0,3	325,7	-3,5
20,1°	603	594,3	+1,5	603	0
17,8°	627	617	+1,7	619	+1,3
14,4°	636	646	-1,6	628	+1,3

Die Abweichungen liegen jedenfalls im Bereiche der experimentellen Fehler. Man braucht ja nur z. B. die Kurve von χT für kristallisiertes Mangansulfat in einem genügend großen Maßstabe zu zeichnen, um sich zu überzeugen, daß keine plausible Kurve genauer als auf 1–2 Proz. mit den experimentellen Daten stimmen kann. Aus den angegebenen Werten von Θ erhalten wir nach (20)

$$J = 0,993 \cdot 10^{-39} \frac{1}{\Theta},$$

also für das Trägheitsmoment des wasserfreien Mangansulfats den Wert $J = 4,4 \cdot 10^{-41}$ und des kristallisierten $J = 3,1 \cdot 10^{-39}$, während Oosterhuis $8,7 \cdot 10^{-41}$ und $1,1 \cdot 10^{-39}$ erhielt. Durch die Anlagerung von vier Wassermolekülen erhöht sich somit

1) Leiden, Comm. Nr. 132e.

das Trägheitsmoment um $3,05 \cdot 10^{-30}$; daraus kann man die Entfernung eines Wassermoleküls vom Zentrum des Hauptmoleküls auf $7,4 \cdot 10^{-9}$ cm schätzen. Diese Entfernung fällt zwar etwas größer aus als bei Oosterhuis, nichtsdestoweniger bleibt sein Schluß über das teilweise Ineinandergreifen der H_2O -Moleküle in das $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Molekül bestehen, wenn man über die bereits erwähnte Schwierigkeit hinweggeht, daß der aus dem Werte des Trägheitsmomentes berechnete Durchmesser eines Wasserstoffmoleküls viel kleiner als nach den Schätzungen aus der kinetischen Gastheorie ausfällt.

Die Anwendung der Formel (34) auf die Messungen von Kamerlingh Onnes und Perrier¹⁾ und von Kamerlingh Onnes und Oosterhuis²⁾ am flüssigen Sauerstoff liefert $\Theta = 66$. Das von Kamerlingh Onnes angegebene Gesetz

$$\chi = \frac{\text{Konst.}}{\sqrt{T}}$$

erscheint als rein zufällig. Da die Krümmung der Kurve III in Fig. 3 ziemlich klein ist, so kann diese Kurve in einem nicht zu großen Temperaturbereiche als geradlinig angesehen werden, was einem Gesetze

$$(\log \chi + n \log T = \text{Konst.}) \quad \chi = \frac{\text{Konst.}}{T^n}$$

entspricht, dabei ist n ($= \text{tg } \alpha$, wo α den Winkel der Kurve mit der T -Achse bedeutet) eine Zahl zwischen 0 (in der Nähe des absoluten Nullpunktes) und 1 (im Gültigkeitsbereiche des Curie-Langevinschen Gesetzes). Die Messungen von Kamerlingh Onnes wurden gerade im Temperaturbereiche ausgeführt, wo $n = 1/2$ ist. Da Θ für Sauerstoff nur etwa fünfmal kleiner als für Wasserstoff ausgefallen ist, so folgt für ein O_2 -Molekül nur ein etwa fünfmal größeres Trägheitsmoment als für ein H_2 -Molekül; dieses Verhältnis ist höchstwahrscheinlich zu klein. Es wäre deshalb wünschenswert, Messungen an einem und demselben Stoffe vorzunehmen, um zu prüfen, ob die Formel für die magnetische Suszeptibilität und diejenige für die spezifische Wärme zu demselben Werte des Trägheitsmomentes führen, doch wird das, solange wir das Trägheitsmoment nur aus dem Verlaufe der spezifischen Wärme gasförmiger Substanzen berechnen können, kaum möglich sein,

1) H. Kamerlingh Onnes u. A. Perrier, Leiden Comm. 116.

2) H. Kamerlingh Onnes u. E. Oosterhuis, Leiden Comm. 132e.

denn das Kleinerwerden der spezifischen Wärme beginnt erst bei Temperaturen unterhalb Θ , wo bereits alle Stoffe (außer Wasserstoff und einigen einatomigen Gasen, die hier offenbar nicht in Betracht kommen) flüssig oder gar fest werden.¹⁾

Die Näherungsformel (35) für kleine Abweichungen vom Curie-Langevinschen Gesetz ist nicht identisch mit der oftmals empfohlenen empirischen Formel

$$\chi = \frac{\text{Konst.}}{T + \text{Konst.}},$$

doch, da beide qualitativ dieselbe Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur bestimmen und beide nur kleine und in derselben Richtung zunehmende Abweichungen vom Curie-Langevinschen Gesetz darstellen, so wird man wohl durch passende Wahl der zwei verfügbaren Konstanten, sogar in ziemlich großen Temperaturbereichen, die Abweichungen der nach den beiden Formeln berechneten χ -Werte innerhalb des Bereiches der experimentellen Fehler bringen können. So gibt z. B. folgende Gleichung

$$\frac{\chi}{\chi_0} = \frac{1,79}{1,18 + \frac{T}{\Theta}}$$

für T zwischen Θ und 10Θ (was einem Temperaturbereiche von mehreren hundert Grad entsprechen kann) nur höchstens 1 Proz. Abweichungen von den Formeln (34) und (35).

§ 16. Die magnetische Suszeptibilität, berechnet nach der Formel (34), strebt mit abnehmender Temperatur, indem sie immer langsamer anwächst, einem endlichen Grenzwerte zu. Die meisten experimentell untersuchten Körper zeigen dieses Verhalten, doch kennen wir auch solche, wie z. B. Ferrosulfat, deren magnetische Suszeptibilität mit abnehmender Temperatur ein Maximum erreicht, um bei weiterer Erniedrigung der Temperatur wieder abzunehmen. Auch einige wenige Messungen am Sauerstoff weisen auf ein Abnehmen seiner Suszeptibilität bei sehr niedriger Temperatur hin. Die Frage ist von prinzipieller Bedeutung: Bildet Ferrosulfat nur eine Ausnahme, während die Suszeptibilität aller paramagnetischer Körper in der Regel in der Nähe des absoluten Nullpunktes konstant bleibt oder nimmt sie bei allen Körpern für hinreichend niedrige Temperaturen ab?

1) Eine neue Methode zur Messung von J wurde uns durch die Arbeiten von E. v. Bahr und von N. Bjerrum gegeben (vgl. § 18).

Debye¹⁾ hat eine orientierende Rechnung durchgeführt, welche ihm eine Formel ergab, die ein Maximum der Suszeptibilität aufweist; jedoch ging er dabei von der alten Quantentheorie aus und machte die wohl wenig plausible Annahme, daß das magnetische Feld auf die ruhenden Moleküle keinen Einfluß mehr ausübt. Es scheint die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Rechnungsweise die konsequente Ableitung der magnetischen Suszeptibilität aus der Quantenrechnung zu sein; sie führt, wie wir sehen, zu einer in der Nähe des absoluten Nullpunktes konstanten Suszeptibilität, welche bei wachsender Temperatur desto später abzunehmen beginnt, je größer Θ , d. h. je kleiner J ist. Durch entsprechende Wahl von Θ lassen sich die verschiedenen Resultate der Messungen von Honda²⁾ und von Owen³⁾ an paramagnetischen Elementen durch die eine Formel (34) gut darstellen. Die Mehrzahl der paramagnetischen Elemente, wie Li, Na, K, Ca, V, Cr, Mn, Rb, W, Os, weist danach bei gewöhnlichen Temperaturen eine konstante Suszeptibilität auf. Das Trägheitsmoment der einatomigen Moleküle dieser Metalle muß ja viel kleiner sein als dasjenige der Salze, wie z. B. des oben erwähnten MnSO_4 ; dadurch wird Θ sehr groß (sagen wir größer als 1000° , was einem Trägheitsmomente $J < 10^{-42}$ entspricht), bei gewöhnlichen Temperaturen ist $T < \frac{1}{4}\Theta$ und die magnetische Suszeptibilität nach der Formel (34) bleibt praktisch konstant. Andere Metalle, wie U, Pd ... zeigen eine mit wachsender Temperatur schwach abnehmende Suszeptibilität; das Trägheitsmoment wird wegen der Größe des Atomgewichtes etwas größer, Θ etwas kleiner (etwa $\Theta = 500$, $J = 2 \cdot 10^{-42}$), die gewöhnlichen Temperaturen entsprechen dem Bereiche $\frac{1}{4}\Theta - \Theta$, die Suszeptibilität nach der Formel (34) nimmt mit steigender Temperatur etwas ab. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur muß sie immer schneller abnehmen. So zeigt z. B. Mn eine konstante Suszeptibilität zwischen -170° und 250° und eine schwach abnehmende zwischen 250° und 1000° . Noch andere Elemente, wie z. B. Pr, Nd ... folgen ungefähr dem Curie-Langevinschen Gesetz; es ist anzunehmen, daß ihre Moleküle mehratomig sind. Obwohl es

1) P. Debye, Arch. Scienc. Phys. 32. 1911. Genève.

2) K. Honda, Ann. d. Phys. 32. 1910.

3) D. Owen, Ann. d. Phys. 37. 1912.

auch einige paramagnetische Elemente gibt, deren Suszeptibilität in manchen Temperaturbereichen etwas mit der Temperatur zunimmt, so kann man sich doch des allgemeinen Eindrucks nicht erwehren, daß die hier besprochene Theorie das Verhalten der verschiedenen untersuchten Körper im großen und ganzen gut wiedergibt. Wäre das Vorhandensein des Maximums der Suszeptibilität eine Regel, wieso befände sich dann der größte Teil der untersuchten Elemente bei gewöhnlichen Temperaturen gerade in der unmittelbaren Nähe dieses Maximums?

Die Abweichungen vom Curie-Langevinschen Gesetze sind desto größer, je kleiner das Trägheitsmoment ist; das erscheint durch die hier angeführten Tatsachen zur Genüge bewiesen. Das Gegenteil ist unmöglich; die Anlagerung von vier Molekülen Wasser an ein Molekül MnSO_4 , welche die Abweichungen vom Curie-Langevinschen Gesetze enorm verkleinert, kann ja unmöglich das Trägheitsmoment des Moleküls verkleinern. Das ist das wichtigste und wohl entscheidende Argument, das gegen die verschiedenen Versuche spricht, die Abweichungen vom Curie-Langevinschen Gesetze auf Grund der klassischen statistischen Mechanik zu erklären. (Vgl. die letzte Arbeit von Holm¹⁾, daselbst auch die Zusammenstellung der auf diesem Gebiete früher gemachten Arbeiten.)

Alles in allem sehen wir, daß die hier dargestellte Theorie, sowohl des Curie-Langevinschen Gesetz wie auch die Abweichungen davon bis zu den Körpern mit konstanter Suszeptibilität unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen erlaubt. Wir wollen jedoch die Schwierigkeiten nicht verschweigen, zu denen man gelangt, wenn man diese Theorie (sowie auch die ursprüngliche von Langevin) auf den Paramagnetismus fester Stoffe anwendet. Wie wir gesehen haben, gelangt man dabei zu ganz guten Resultaten und doch nimmt man alle Moleküle als frei rotierend an, während wir aus der Interferenz der X-Strahlen in Kristallen wissen, daß jedes Atom und nicht jedes Molekül einen festen Platz im Raumgitter einnimmt. Es ist eigentümlich, daß man verschiedene ähnliche Erscheinungen in der modernen Physik aufzählen könnte.

1) E. A. Holm, Ann. d. Phys. 47. p. 1. 1915.

§ 17. Soweit die Anwendungen der „thermodynamischen“ Quantentheorie.

Planck¹⁾ hat neuerdings das Gleichgewicht zwischen frei rotierenden „festen“ Dipolen und dem elektromagnetischen Strahlungsfelde „elektrodynamisch“, mit Einführung einer quantenhaften Emission, behandelt. Er geht von der Fokker-schen Gleichung für Browns bewegungsartige Vorgänge aus:

$$(36) \quad W(q) \bar{r} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} [W(q) \bar{r}^2] = W(q) f(q) T.$$

Diese Gleichung wurde für die Berechnung des statistischen Gleichgewichts einer Menge von Gebilden aufgestellt, wenn der diese Gebilde kennzeichnende Parameter q unregelmäßigen Schwankungen r unterworfen ist. In unserem Fall ist q gleichbedeutend mit dem Drehimpuls φ eines Dipols, $W(q) dq$ gibt die Anzahl der Gebilde im Bereiche $(q, q + dq)$ an, \bar{r} und \bar{r}^2 sind die Mittelwerte von r und r^2 , während des kurzen Zeitintervalls T und $f(q)$ ist die „scheinbare Reibung“ oder die Geschwindigkeit, mit der q abnehmen würde, wenn das Gebilde sich selbst überlassen wäre, in unserem Fall der Verlust an Drehimpuls infolge der Ausstrahlung des Dipols.

Es ist eben das Glied mit $f(q)$, das Planck im Innern der Elementargebiete gleich Null setzt. Daraus ergibt sich, wenn man für \bar{r} und \bar{r}^2 die von Fokker berechneten Werte einsetzt, daß W im Innern der Elementargebiete konstant bleibt, wie bei der „thermodynamischen“ Behandlungsweise. Es ist bemerkenswert, daß man, um zu diesem Resultat zu gelangen, das Glied mit r^2 berücksichtigen muß. Die Methode, die Planck in seinen „Vorlesungen über Wärmestrahlung“ (II. Auflage) gebraucht hat, nach der man zuerst die Absorption als Mittel des Zuwachses der Energie eines „nicht-emittierenden“, aber unter dem Einfluß eines Strahlungsfeldes sich befindenden Dipols berechnet und dann weiter so rechnet, als ob die Energie jedes einzelnen Dipols stetig mit der dadurch bestimmten Geschwindigkeit anwachsen würde, hätte hier zu ganz falschen Resultaten geführt. Die Verteilungsdichte innerhalb der einzelnen Elementargebiete würde keineswegs konstant ausfallen, da die Absorption keineswegs unabhängig von der Energie eines Dipols wäre. Da \bar{r} proportional

1) M. Planck, Elster-Geitel-Festschrift, p. 313.

zu $\partial u \omega / \partial \omega$ ist, so wird ein „nichtemittierender“ Dipol im Mittel die Rotationsgeschwindigkeit annehmen, die dem Maximum der Intensität in dem umgebenden Strahlungsfelde entspricht. Die Geschwindigkeit eines noch schneller rotierenden Dipols wird also im Mittel abnehmen, während die Energie eines linearen, „nichtemittierenden“ Oszillators unter dem Einfluß eines Strahlungsfeldes gleichmäßig ins Unendliche wächst. Diese Resultate sind auch ohne Rechnung einleuchtend.

Jedenfalls kann man daraus der Quantentheorie keinen Vorwurf machen, da die neue Berechnungsart mit Hilfe der Fokkerschen Gleichung (welche auch auf lineare Oszillatoren angewendet werden kann¹⁾) ohne Zweifel genauer ist als die ursprüngliche. Nur kann man nicht umhin, auf die logischen Schwierigkeiten hinzuweisen, welche durch die Zusammenstellung der Fokkerschen Rechnungsmethode mit der Hypothese der quantenhaften Emission entstehen. Während die eine so tief in die Einzelheiten der elektrodynamischen Wechselwirkung zwischen den Dipolen und dem Strahlungsfelde eindringt, trägt die Hypothese der Quantenemission einen mehr statistischen Charakter. Der Begriff eines Oszillators, der nicht emittiert, aber nach den Gesetzen der Elektrodynamik absorbiert, verliert ja, im Grunde genommen, bei genauer Analysis jedwede Bedeutung. Die Gesetze der Elektrodynamik sind so genau, alle die Einzelheiten des nach diesen Gesetzen aufgebauten elektromagnetischen Feldes sind so wundervoll zusammengefügt, daß es unmöglich ist, einige davon wegzustreichen, ohne das Ganze umzustürzen. Man kann ja die Absorption einer Welle durch einen Oszillator als die Interferenz der auffallenden mit der emittierten Welle auffassen.

Die Schwierigkeiten häufen sich noch mehr, wenn wir von den linearen Oszillatoren zu rotierenden Dipolen übergehen. Was soll man unter einer quantenhaften Emission eines solchen Dipols verstehen? Planck nimmt in seiner oben zitierten Arbeit an, daß diese Emission nur bei den Rotationsgeschwindigkeiten stattfindet (oder anfängt?), die der Gleichung

$$(37) \quad \frac{1}{2} J \omega^2 = \frac{1}{2} J (2\pi\nu)^2 = \frac{n}{2} h \nu$$

genügen. Aber wie sollen wir uns diese Emission vorstellen?

1) M. Planck, Berl. Ber. p. 512. 1915.

Wie zerlegt sie sich auf alle die Frequenzen, die der Dipol beim Zur-Ruhe-kommen wohl durchlaufen muß?

In diese Einzelheiten dringt die Plancksche Analysis nicht ein. Um die rotatorisch spezifische Wärme zu berechnen, genügt es, zu wissen, daß die Emission nur in den oben erwähnten Momenten stattfinden kann. Dann wird die gesamte Emission so bestimmt, damit sie der gesamten Absorption gleichkomme, und die Verteilung auf die einzelnen Grenzen der Elementargebiete wird so gewählt, daß für hohe Temperaturen die quantenhafte Emission in die kontinuierliche nach den alten Regeln berechnete übergeht. So erhält man dieselben Resultate wie auf dem „thermodynamischen“ Wege, ohne sozusagen vom wahren Mechanismus des Vorgangs etwas mehr zu erfahren.

Die von Planck angenommene Gleichung (37) stimmt nicht mit unserer Gleichung (26) überein, weil Planck die Fläche eines einzigen Streifens in der $\varphi\psi$ -Ebene gleich h setzt, während wir in den vorhergehenden Paragraphen gezeigt haben, daß die zwei symmetrisch zur φ -Achse gelegenen Streifen zusammen als ein Elementargebiet betrachtet werden sollen. Doch übt das auch im vorliegenden Falle nur einen Einfluß auf den numerischen Wert des Trägheitsmomentes aus.

§ 18. Wir wollen jetzt zur Besprechung von experimentellen Ergebnissen übergehen, die uns etwas genauer über den Mechanismus der Molekülrotation zu belehren versprechen. Die Experimente von E. v. Bahr¹⁾ haben gezeigt, was man früher schon vermutete, daß verschiedene Absorptionsbanden der Gase im Ultraroten (bei nicht zu hohem Druck) nicht homogen sind, sondern aus vielen Einzelstreifen bestehen. Die meisten dieser Banden sind von demselben Typus. Zwei ausgeprägte Maxima in der Mitte und beiderseits eine Serie von immer schwächer werdenden Nebenmaxima. N. Bjerrum²⁾ hat einen Mechanismus angegeben, der alle die Eigentümlichkeiten dieser Banden wiedergibt. Die geladenen Atome führen im Molekül lineare Schwingungen von der Frequenz ν_0 ; das Molekül rotiert mit der Frequenz ν . Ist die Rotationsachse senkrecht zur Schwingungsrichtung der Atome, so setzen sich

1) E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. p. 710, 731, 1150. 1913.

2) N. Bjerrum, Nernst-Festschrift; Verh. d. D. Phys. Ges. 15. p. 1159. 1915.

die beiden Bewegungen in bekannter Weise zusammen, so daß man zwei Schwingungen von den Frequenzen $\nu_0 + \nu$ und $\nu_0 - \nu$ bekommt. Wenn ν nur die Werte

$$(38) \quad \frac{1}{2} J (2\pi \nu)^2 = n h \nu$$

annehmen kann und wenn wir noch mit ν_1 den Wert von ν für $n = 1$ bezeichnen, so entsteht der oben erwähnte Komplex von Absorptionslinien mit den Frequenzen

$$(39) \quad \dots \nu_0 - 2\nu_1, \nu_0 - \nu_1, (\nu_0), \nu_0 + \nu_1, \nu_0 + 2\nu_1, \dots$$

Die numerische Übereinstimmung mit den Experimenten von E. v. Bahr ist so gut, wie man sie besser bei der Schwierigkeit der betreffenden Messungen gar nicht erwarten könnte. Die gemessenen Werte der Absorptionsmaxima bilden tatsächlich mit großer Annäherung eine arithmetische Progression. Merkwürdig ist das Fehlen der mittleren Bande mit der Frequenz ν_0 . Auf diese Eigentümlichkeit werden wir noch zurückkehren.

Die hier angeführten Tatsachen sprechen gegen die neuere Quantentheorie und sie werden auch so in der Literatur aufgefaßt. So schreibt z. B. Eucken: „Die Beobachtungen (am H_2O -Dampfe) bestätigen somit Gleichung (3)

$$\left[\nu = \frac{n h}{(2\pi)^2 J} \right],$$

sie sprechen somit eindeutig für eine diskontinuierliche Energieverteilung und gegen die neuere Plancksche Theorie.“ Es erhebt sich nun die Frage, ob die Diskontinuität der Rotationsgeschwindigkeiten durch diese neuen Entdeckungen endgültig bewiesen ist. Wenn wir uns auch mit der Idee einer wirklichen mathematischen Diskontinuität nicht versöhnen wollen, so ist wenigstens der Beweis erbracht, daß die Verteilungsfunktion der Rotationsgeschwindigkeiten sehr ausgeprägte Maxima bei den Werten (38) besitzt. Es scheint dem Verfasser, daß dies noch nicht der Fall ist; denn es ist noch ein Ausweg denkbar. Die Moleküle könnten ja mit allen möglichen Geschwindigkeiten rotieren, während die Absorption sich nur bei den Umdrehungsgeschwindigkeiten (38) fühlbar gemacht hätte. Da wir wissen, daß nur ein kleiner Bruchteil der Moleküle eines glühenden Gases wirklich emittiert und obendrein noch, daß eine uns unbekannte Ursache jedenfalls vorhanden sein muß, welche die Ausstrahlung aus dem Innern der Atome

verhindert, so kann wohl die zuletzt formulierte Hypothese nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden. Natürlich wird dadurch die Emissionsquantentheorie nicht gerettet, denn die Absorption bleibt jedenfalls diskontinuierlich. Es ist wohl unmöglich, die ultraroten Absorptionsbanden der Gase nur durch die Sprünge in der Verteilungsfunktion der Rotationsenergie, wie sie durch die neue Quantentheorie gegeben werden, zu erklären.

Auch der Ansatz

$$(40) \quad \frac{1}{2} J (2\pi\nu)^2 = n h \nu$$

für die Rotationsfrequenzen, den Bjerrum aus den Messungen von E. v. Bahr abgeleitet hat, stimmt mit demjenigen, der von der neuen Quantentheorie für die Grenzen der Elementargebiete gefordert wird, nicht überein [vgl. Gleichung (26) oder evtl. (37)]. Die Überlegung, die Bjerrum gebraucht, um die Entscheidung zwischen diesen verschiedenen Gleichungen zu treffen, ist zwar nicht ganz streng; da es sich aber nur um die Entscheidung zwischen einem Werte und seinem Zweifachen oder Vierfachen handelt, so ist wohl sein Schluß als ganz stichhaltig zu betrachten. Die Beweisführung ist in Kürze die folgende. Wenn man das Maxwellsche Verteilungsgesetz als für die Molekülrotation annähernd gültig betrachtet, so kann man aus der Lage der beiden Hauptmaxima der Absorptionsbande die mittlere Frequenz ($\bar{\nu}$) der Rotation berechnen. Da man mit einer Temperatur zu tun hat, bei welcher die rotatorisch spezifische Wärme den Äquipartitions-wert bereits angenommen hat, so kann man mit großer Annäherung setzen

$$\frac{1}{2} J (2\pi\bar{\nu})^2 = \frac{1}{2} k T$$

(genau genommen sollte links nicht $(\bar{\nu})^2$, sondern $\bar{\nu}^2$ stehen). Diese Gleichung gestattet es, den numerischen Wert von J zu berechnen. Denselben können wir auch aus (38) bekommen. Nun hat Bjerrum gefunden, daß die beiden Werte von J bei Chlorwasserstoff beinahe identisch ausfallen, wenn man von der Gleichung (38) und nicht von den ähnlichen mit $n/2$ oder $n/4$ an Stelle von n Gebrauch macht.

§ 19. Es wurde bereits erwähnt, daß die Mittelbande mit der Frequenz ν_0 gar nicht beobachtet wurde. Es sind zwei Erklärungen vorgeschlagen worden. Entweder ist diese

Bande, welche von den ruhenden Molekülen emittiert werden sollte, so scharf, daß sie sich der Beobachtung entzieht, oder es gibt überhaupt keine nichtrotierenden Moleküle. Wenn man an der zweiten Eventualität festhält, so kommt man unwillkürlich auf die Idee einer Verknüpfung der alten Quantentheorie mit der Hypothese der Nullpunktsenergie, indem z. B. die Umdrehungsgeschwindigkeiten nur die Werte

$$(41) \quad \frac{1}{2} J \omega^2 = \frac{1}{2} J (2 \pi \nu)^2 = n h \nu \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

annehmen könnten. Da die kleinste mögliche Energie immer noch

$$h \nu = \frac{h^2}{2 \pi^2 J}$$

betragen müßte, so wäre das auch der Wert der Nullpunktsenergie.

Die Übertragung dieser Annahme auf lineare Oszillatoren hätte offenbar zu keinen günstigen Resultaten geführt, wenn man nicht ganz neue Hypothesen über die Wechselwirkung der Oszillatoren mit dem Strahlungsfelde einführen wollte. Aber auch bei den rotierenden Dipolen liegt die Sachlage wahrscheinlich viel komplizierter vor. So könnte man z. B. probieren, die Ehrenfest'schen Rechnungen unter Weglassung des ersten Elementargebietes ($\omega = 0$) zu wiederholen. Wenn die Moleküle wirklich nur die Rotationsgeschwindigkeiten (41) annehmen könnten, so wäre man wohl berechtigt, ohne von der Wechselwirkung dieser Moleküle mit dem Strahlungsfelde etwas annehmen zu müssen, die gebräuchlichen Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf diese anzuwenden. Da die entsprechenden Rechnungen sich ganz nach dem Planck-Ehrenfest'schen Muster entwickeln lassen, so geben wir hier nur die Schlußresultate an

$$(24a) \quad \left\{ \begin{aligned} c_{2R} &= 2 N k \frac{\Theta^2}{T^2} \frac{d \log \sum_1 e^{-\sigma n^2}}{d \sigma} \\ &= 2 N k \frac{\Theta^2}{T^2} e^{-\frac{3\Theta}{T}} \frac{9 + 64 e^{-\frac{5\Theta}{T}} + \dots}{1 + 2 e^{-\frac{3\Theta}{T}} + e^{-\frac{6\Theta}{T}} + \dots}, \end{aligned} \right.$$

und die Näherungsformel für hohe Temperaturen

$$(24'a) \quad c_{2R} = N k \frac{1 - \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}}}{\left(1 - \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}}\right)^2},$$

wo

$$(20a) \quad \sigma = \frac{\Theta}{T}, \quad \Theta = \frac{h^2}{2\pi^2 J k}.$$

Die Kurve der spezifischen Wärme (für $\Theta = 184^\circ$) ist in der Fig. 1 mit C bezeichnet. Bei

$$T = \frac{9}{\pi} \Theta$$

zeigt sie ein Maximum und erst nachher sinkt sie ganz allmählich zu dem Äquipartitionswert Nk herunter. Das Maximum fällt in einen Temperaturbereich, wo die spezifische Wärme des Wasserstoffs den Wert $\frac{1}{2} Nk$ bereits überschritten hat. Da dies wahrscheinlich durch das Eingreifen neuer Freiheitsgrade bedingt wird, so können wir bei diesen Temperaturen die rotatorisch spezifische Wärme des Wasserstoffs nicht mehr bestimmen und deshalb kann auch das Vorhandensein des sehr wenig ausgeprägten Maximums der Kurve C experimentell (bei H_2) weder bestätigt noch widerlegt werden. Doch läßt sich die Kurve C auch bei niedrigen Temperaturen den beobachteten Werten nur schlecht anpassen und es scheint, daß wir mit der Annahme (41) jedenfalls keinen Fortschritt erzielen können.

Zusammenfassend könnten wir sagen, daß, obwohl das Problem der Molekülrotation von verschiedenen Seiten in Angriff genommen wurde, es bis heutzutage noch nicht gelungen ist, irgendwelche positiven Resultate zu erreichen. Doch ist die Hoffnung vorhanden, daß die Untersuchungen der ultraroten Absorptionsspektren der Gase etwas Licht in das ganze Gebiet bringen werden. Es wäre interessant, experimentell zu prüfen, ob die Rotationsgeschwindigkeiten (38) wirklich von der Temperatur unabhängig sind. Auch muß eine Erklärung des Umstandes gefunden werden, daß die Inhomogenität der besprochenen Banden mit Erhöhung des Gesamtdruckes des Gases allmählich verschwindet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Privatdozenten Dr. S. Ratnowsky für die Anregung zu dieser Arbeit und das mir stets bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Zusammenfassung.

Die „zweite“ Quantentheorie (Planck, „Vorlesungen über Wärmestrahlung“, II. Auflage) wird auf Moleküle, die um feste parallele Achsen rotieren, angewendet. Ein äußeres Richtungsfeld sucht sie parallel zu einer gewissen (zu den Achsen senkrechten) Richtung aufzustellen. Die Einführung dieses Feldes schafft einen kontinuierlichen Übergang von dem Falle frei rotierender zu demjenigen der linear schwingenden Dipole; gleichzeitig erlaubt sie eine quantentheoretische Formel für die paramagnetische Suszeptibilität abzuleiten.

Als „allgemeine Koordinate“ wird der Betrag der Drehung eines Moleküls von der Gleichgewichtslage aus angenommen. Als „allgemeine Impulskoordinate“ der entsprechende Impuls. Die Anwendung der Quantentheorie wird durch die Annahme ermöglicht, daß die Summe der kinetischen und der potentiellen Energien jedes Moleküls auf den Begrenzungskurven der Elementargebiete gleicher Wahrscheinlichkeit konstant und die Fläche jedes Elementargebiets gleich h ist.

Beim Abnehmen des äußeren Richtungsfeldes von sehr großen Werten bis zu Null werden die zuerst um die Gleichgewichtslagen schwingenden Dipole frei rotierend und gleichzeitig zerfallen die ellipsenähnlichen Elementargebiete (im Phasenraum Fig. 2) eines nach dem anderen in je zwei Streifen. Die Fläche dieser beiden zusammen muß gleich h gesetzt werden und daraus ergibt sich für die Werte ω_n der Rotationsgeschwindigkeiten frei rotierender Dipole auf den Grenzen der Elementargebiete die Gleichung

$$\frac{1}{2} J \omega_n^2 = \frac{1}{2} J (2\pi \nu_n)^2 = \frac{n}{4} h \nu,$$

also weder gleich $n/2 h \nu$ wie bei Holm und Planck (§ 17), noch gleich $nh \nu$ wie bei Bjerrum (18).

Für die rotatorisch spezifische Wärme wird im § 13 die Formel (24) (Kurve A, Fig. 1) erhalten. Für das Trägheitsmoment eines Wasserstoffmoleküls ergibt sich der Wert $0,34 \cdot 10^{-41}$.

Für die paramagnetische Suszeptibilität werden in dem § 14 die Formeln (34) und (35) erhalten. Es wird in den §§ 15 und 16 gezeigt, daß diese Formeln über viele experimentelle Ergebnisse Rechenschaft zu geben gestatten.

(Eingegangen 8. August 1916.)

4. *Adiabatische Invarianten und Quantentheorie*¹⁾; von P. Ehrenfest.

Inhalt: § 1. Definition der reversibel-adiabatischen Beeinflussung eines Systems. Adiabatisch verwandte Bewegungen. — § 2. Formulierung der Adiabatenhypothese für Systeme mit periodischen oder quasi-periodischen Bewegungen. — § 3. Die adiabatischen Invarianten und ihre Verwertung. — § 4. Die adiabatische Invariante $2T/\nu$ für periodische und ε/ν speziell für sinoidale Bewegungen. — § 5. Eine geometrische Interpretation der adiabatischen Invariante $2T/\nu$ im (q, p) -Raum. Beziehung zu einem Theorem von P. Hertz. — § 6. Beziehung der Adiabatenhypothese zu Quantenansätzen von Planck, Debye u. a. für Systeme von einem Freiheitsgrad. — § 7. Beziehung zu Quantenansätzen von Sommerfeld für Systeme von mehreren Freiheitsgraden. — § 8. Beziehung der Adiabatenhypothese zu den statistischen Grundlagen des II. Hauptsatzes. — § 9. Schwierigkeiten, die auftreten, falls der adiabatisch-reversible Übergang durch eine singuläre Bewegung hindurchführt. Nichtperiodische Bewegungen. — § 10. Schluß.

Einleitung.

Seit nunmehr 15 Jahren macht man bei der Behandlung von immer zahlreicheren Problemen zugleich von den Grundformeln der klassischen Mechanik und Elektrodynamik wie auch von der ihnen widersprechenden Quantenhypothese Gebrauch. In diesem Notzustand wird es dann dem Takt und, soweit möglich, der Erfahrungskontrolle überlassen, festzustellen, wieweit man jede der beiden Grundlagen benutzen bzw. ignorieren soll. Natürlich bleibt der Wunsch lebendig nach irgend einem allgemeineren Gesichtspunkte für die jeweilige Abgrenzung zwischen „klassisch“ und „quantös“.

Das Wiensche Verschiebungsgesetz ist auf klassischer Grundlage abgeleitet: die Veränderungen der Spektralverteilung und die Arbeitsleistung bei der *adiabatisch-reversiblen* Kompression sind allein auf Grund der klassischen Elektrodynamik

1) Zuerst erschienen in Versl. Akad. van Wetensch. Amsterdam.
24. Juni 1916.

berechnet. Und doch steht dieses nichtquantös abgeleitete Gesetz unerschüttert inmitten der Quantenbrandung.

Dieses Faktum ist beachtenswert. Vielleicht gilt Analoges auch für allgemeinere Vorgänge, wo es sich nicht mehr um sinoidale Schwingungen handelt: darf man nicht vielleicht auch für solche allgemeinere Bewegungen die *reversibel-adiabatischen* Veränderungen mit *klassischen* Hilfsmitteln berechnen, während bei der Berechnung *anderer Veränderungen* (z. B. isothermer Wärmezufuhr) bereits *Quanta* berücksichtigt werden müssen?

Von diesem allgemeinen Gesichtspunkte ließ ich mich in einigen Abhandlungen leiten, in denen ich teils die Plancksche Energiestufenhypothese ($\epsilon = nh\nu$) näher analysierte¹⁾, teils mich mit ihrer Verallgemeinerung von sinoidalen auf allgemeinere Bewegungen beschäftigte.²⁾ Speziell bediente ich mich der folgenden Hypothese, der dann Einstein den Namen „Adiabatenhypothese“ gegeben hat.³⁾

*Adiabatenhypothese.*⁴⁾ — Bei adiabatisch-reversibler Beeinflussung eines Systems gehen (quantentheoretisch) „erlaubte“ Bewegungen stets wieder in „erlaubte“ über.

Angenommen, man will für irgend eine Klasse von Bewegungen zum erstenmal Quantenansätze feststellen. In einigen Fällen liefert die Adiabatenhypothese eine vollständige Festsetzung darüber, welche speziellen Bewegungen „erlaubt“ sind: falls man nämlich die neuen Bewegungen durch adiabatisch-reversible Beeinflussung aus einer alten Klasse von Bewegungen entstehen lassen kann, für welche bereits feststeht, welche speziellen Bewegungen „erlaubt“ sind; ins-

1) P. Ehrenfest, Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle? Ann. d. Phys. **36**, p. 91. 1911. (Weiterhin zitiert als Abh. A.)

2) P. Ehrenfest, Bemerkung betreffs der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase. Verh. d. Deutschen Phys. Ges. **15**, p. 453. 1913. (Weiterhin zitiert als Abh. B.) P. Ehrenfest, A mechan. theorem of Boltzmann and its relation to theory of quanta. Proceed. Amsterdam **16**, p. 591. 1914. (Abh. C.)

3) A. Einstein, Beiträge zur Quantentheorie. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **16**, p. 826. 1914.

4) Nicht zu verwechseln mit der Aussage, die ich in Abh. C, § 1, „Adiabatic relation“ genannt habe. — Wegen der Definition der oben benutzten Termini vgl. §§ 1, 2.

besondere also, wenn man die neuen Bewegungen adiabatisch-reversibel aus Sinusbewegungen von einem Freiheitsgrad entstehen lassen kann.¹⁾ In anderen Fällen liefert die Adiabatenhypothese wenigstens Beschränkungen für die sonst weitgehende Willkür in den Quantenansätzen.

Bei jeder solchen Anwendung der Adiabatenhypothese spielen gewisse „*adiabatische Invarianten*“ eine Rolle, d. h. solche Größen, die vor und nach der adiabatischen Beeinflussung der Bewegung denselben Wert behalten. Speziell habe ich schon früher gezeigt²⁾, daß bei beliebigen periodischen Bewegungen (von einem oder mehreren Freiheitsgraden) die adiabatische Invariante

$$(1) \quad \frac{2T}{\nu}$$

besteht (ν = Frequenz, T = Zeitmittel der kinetischen Energie), die speziell für sinoidale Schwingungen von einem Freiheitsgrad mit

$$(2) \quad \frac{s}{\nu}$$

zusammenfällt.³⁾

Die Ausführungen vorliegender Arbeit beabsichtigen folgendes:

1. Die Adiabatenhypothese möglichst bestimmt zu formulieren, zugleich aber die Unschärfe, die insbesondere im Falle nichtperiodischer Bewegungen verbleibt, in Evidenz zu setzen.

2. Zu zeigen, welche Bedeutung in der Quantentheorie den „*adiabatischen Invarianten*“ zukommt. Speziell schlägt die Besprechung der oben erwähnten Invariante $2T/\nu$ die Brücke zwischen der Adiabatenhypothese einerseits und den Quantenansätzen von Planck, Debye, Bohr, Sommerfeld andererseits.

3. Auf Schwierigkeiten hinzuweisen, die sich bei der Anwendung der Adiabatenhypothese ergeben, sobald die adia-

1) Vgl. den in Abh. C, § 3, benutzten Übergang von unendlich kleinen Pendelungen zu gleichförmiger Rotation. Andere Beispiele in den §§ 7, 8 der vorliegenden Abhandlung.

2) Abh. C, § 1.

3) Vgl. Abh. A, § 2; Abh. C, § 2. Man darf die Existenz dieser adiabatischen Invariante für jede einzelne Hauptschwingung eines Hohlraumes als Wurzel des Verschiebungsgesetzes von W. Wien ansehen.

batisch-reversiblen Veränderungen durch singuläre Bewegungen hindurchführen.

4. Wenigstens anzudeuten, wie diese Adiabatenprobleme mit der Frage nach den statistischen Wurzeln des II. Hauptsatzes der Wärmetheorie zusammenhängen. Boltzmanns statistisch-mechanische Begründung stützt sich auf eine statistische Grundlage, die durch die Quantenansätze zerstört wurde. Seit diesem Moment besitzen wir wohl eine statistische Ableitung des II. Hauptsatzes für einige spezielle Systeme (z. B. für die mit sinoidalen Schwingungen), aber nicht mehr für allgemeine Systeme.¹⁾

Ich erlaube mir meine Überlegungen zu publizieren, weil ich hoffe, daß andere so glücklich sein werden, der Schwierigkeiten Herr zu werden, die ich leider nicht zu bewältigen verstand.

Vielleicht wird eine nähere Untersuchung feststellen, daß die Adiabatenhypothese nicht allgemein aufrechterhalten werden kann. Jedenfalls weist, wie mir scheint, die Gültigkeit des Wienschen Verschiebungsgesetzes darauf hin, daß bei dem Ausbau der Quantentheorie die reversibel-adiabatischen Prozesse eine Sonderstellung einnehmen: daß man sich bei ihnen noch am meisten auf die klassischen Grundlagen stützen darf.

§ 1. Definition der reversibel-adiabatischen Beeinflussung eines Systems. Adiabatisch verwandte Bewegungen $\beta(a)$ und $\beta(a')$.

Mögen $q_1, q_2 \dots q_n$ die Koordinaten eines Systems sein. Die potentielle Energie Φ möge außer von den Koordinaten q auch noch von gewissen „langsam veränderlichen Parametern“ $a_1, a_2 \dots$ abhängen. Die kinetische Energie T sei eine homogen-quadratische Funktion der Geschwindigkeiten $\dot{q}_1, \dots \dot{q}_n$ und enthalte in ihren Koeffizienten neben den $q_1, q_2 \dots q_n$ eventuell auch noch die $a_1, a_2 \dots$. Durch unendlich langsame Veränderung der Parameter von den Werten $a_1, a_2 \dots$ auf die Werte a'_1, a'_2, \dots kann man irgend eine ursprüngliche Bewegung $\beta(a)$ in eine bestimmte andere Bewegung $\beta(a')$ übergehen lassen. Diese besondere Art von Beeinflussung des Systems möge „reversibel-adiabatisch“ heißen, die Bewegungen $\beta(a)$ und $\beta(a')$ „adiabatisch verwandt“.

1) Vgl. P. Ehrenfest, Zum Boltzmannschen Entropiewahrscheinlichkeitstheorem. Physik. Zeitschr. 15. p. 657. 1914 (Abb. D) und § 8 der vorliegenden Abhandlung.

Bemerkungen. — A. Die Beifügung „reversibel“ bedarf wohl keiner Rechtfertigung, falls alle in Betracht kommenden Bewegungen periodisch sind. Anders, falls unter den betrachteten Bewegungen entschieden aperiodische vorkommen, wie z. B. die Hyperbelbewegung bei Newtonscher Anziehung. Hier verliert die Beifügung „reversibel“ ihre ursprüngliche Bedeutung. Quasiperiodische Bewegungen, wie z. B. die rosettenförmigen Bewegungen eines konischen Pendels oder irrationale Lissajonbewegungen, bedürfen der Einführung passend gewählter Koordinaten, um wie periodische Bewegungen behandelt werden zu können [vgl. § 7].

B. Die oben angeführte Definition bedarf einer sinngemäßen Verallgemeinerung, falls es sich um Beeinflussung durch ein (unendlich langsam wachsendes) Magnetfeld handelt (Zeemaneffekt) oder um Ersetzung des mechanischen Systems durch ein elektrodynamisches (reversibel-adiabatischer Kompression von Strahlung).

§ 2. Formulierung der Adiabatenhypothese für Systeme mit periodischen oder quasiperiodischen Bewegungen.

Betrachte das System zunächst bei irgend welchen festgewählten Werten der Parameter: a_{10}, a_{20}, \dots . Die Quantentheorie wird nicht jede Bewegung $\beta(a_0)$ erlauben, welche nach den Grundgleichungen der Mechanik bei diesen Parameterwerten möglich ist, sondern nur gewisse besondere Bewegungen.¹⁾ Wir sprechen deshalb von den zu Parameterwerten a_{10}, a_{20}, \dots gehörigen „erlaubten“ Bewegungen $B\{a_0\}$; zu irgend welchen anderen Werten der Parameter: a_1, a_2, \dots gehören dann „erlaubte“ Bewegungen $B\{a\}$. Die Adiabatenhypothese behauptet dann:

Bei allgemeinen Parameterwerten a_1, a_2, \dots sind alle die und nur die Bewegungen erlaubt, welche adiabatisch verwandt sind zu denjenigen Bewegungen, die bei den speziellen Werten a_{10}, a_{20}, \dots erlaubt waren (d. h. adiabatisch-reversibel aus ihnen und in sie übergehen können).

1) Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, sehen wir hier davon ab, daß bei Planck in den neueren Fassungen seiner Strahlungstheorie nur von kinetischen Bewegungen die Rede ist, neben ihnen aber auch alle anderen Bewegungen „erlaubt“ sind. Die sinngemäße Übertragung liegt ja nahe.

Bemerkungen. — A. Ob und wie die Adiabatenhypothese auf eigentliche aperiodische Bewegungen auszudehnen ist, vermag ich wegen einer dabei auftretenden Schwierigkeit (vgl. § 9) nicht zu sagen.

B. Einige Formen adiabatischer Beeinflussung lassen sich wohl ohne weiteres realisieren, z. B. Verstärkung eines elektrischen oder magnetischen Feldes in der Umgebung eines Atoms (Stark- und Zeemaneffekt). Andere haben mehr den Charakter von begrifflichen Fiktionen (z. B. die Veränderung eines Zentralkraftfeldes; vgl. § 7). Das Beispiel des Wienschen Verschiebungsgesetzes lehrt jedenfalls, daß solche Fiktionen gute Resultate liefern können. Nur erst weitere Untersuchungen und vor allem Erfahrungskontrolle werden lehren, wo die Grenze zwischen „natürlichen“ und „widernatürlichen“ adiabatischen Beeinflussungen liegt. Jedenfalls liefert die Adiabatenhypothese desto bestimmtere Aussagen, je vielfältigere Beeinflussungen wir zulassen.

§ 3. Die adiabatischen Invarianten und ihre Verwertung.

Jede Anwendung der Adiabatenhypothese veranlaßt uns, „adiabatische Invarianten“ aufzusuchen, d. h. solche Größen, die beim Übergang von einer Bewegung $\beta(a)$ zu einer adiabatisch verwandten Bewegung $\beta(a')$ konstant bleiben. Aus der Adiabatenhypothese ergibt sich ja unmittelbar folgendes:

Angenommen, eine bestimmte adiabatische Invariante Ω besitze für die zu den *speziellen* Parameterwerten a_{10}, a_{20}, \dots zugehörigen „erlaubten“ Bewegungen $B\{a_0\}$ die diskreten Zahlwerte Ω', Ω'', \dots , dann besitzt sie genau dieselben Zahlwerte für die „erlaubten“ Bewegungen $B\{a\}$, die zu ganz beliebigen Parameterwerten a_1, a_2, \dots gehören; denn nach der Adiabatenhypothese sind ja $B\{a\}$ und $B\{a_0\}$ ineinander adiabatisch-reversibel überzuführen.

§ 4. Die adiabatische Invariante $2T/\nu$ für periodische Bewegungen und s/ν speziell für sinoidale Bewegungen.¹⁾

Angenommen, das betrachtete System besitze folgende Eigenschaften: Bei festen, aber willkürlich gewählten Werten der

1) *Andere Beispiele von adiabatischen Invarianten:* Enthält das System zyklische Koordinaten, so die entsprechenden zyklischen Momente. Wird die Rotation eines Elektronenringes durch ein wachsendes Magnetfeld beeinflusst, so die Summe seines Flächenmomentes und

Parameter a_1, a_2, \dots seien alle in Betracht kommenden Bewegungen des Systems *periodisch*, gleichgültig, mit welcher Anfangsphase ($q_{10}, \dots, q_{n0}, q_{10}, \dots, q_{n0}$) die Bewegung auch beginnt. Die Periode P möge dabei noch irgendwie von a_1, a_2, \dots und der Anfangsphase der Bewegung abhängen.

Dann ist das Zeitintegral der (doppelten) kinetischen Energie genommen über die Periode einer adiabatischen Invariante:

$$(3) \quad \Delta' \int_0^P dt \, 2T = 0.$$

Δ' bezeichne: Unterschied für zwei infinitesimal benachbarte adiabatisch verwandte Bewegungen des Systems [Beweis von (3) vgl. im Anhang I]. Bezeichnet man den reziproken Wert der Periode P als Frequenz ν und den zeitlichen Mittelwert von T mit \bar{T} , so besagt also (3):

$$(4) \quad \frac{2\bar{T}}{\nu} \text{ ist adiabatische Invariante.}$$

Für den Fall einer sinusförmigen Bewegung von einem Freiheitsgrad sind bekanntlich die Zeitmittel der kinetischen und potentiellen Energie gleich groß, und zwar gleich der halben Totalenergie; somit ist hier

$$(5) \quad \frac{2}{\nu} \text{ adiabatisch invariant.}$$

§ 5. Eine geometrische Interpretation der adiabatischen Invariante $2\bar{T}/\nu$ im (q, p) -Raum.

Beziehung zu einem Theorem von P. Hertz.

Um den Anschluß an die Quantenansätze von Planck, Debye, Bohr, Sommerfeld u. a. herzustellen, machen wir von einer Umformung des Wirkungsintegrals Gebrauch, auf die Sommerfeld aufmerksam machte¹⁾:

$$(6) \quad \int_0^P dt \, 2T = \int_0^P dt \sum_{h=1}^n p_h \dot{q}_h = \sum_{h=1}^n \int dq_h p_h = \sum_{h=1}^n \iint dq_h dp_h,$$

elektrokinetischen Momentes (Zeemaneffekt, Magnetisierung). Läßt man ein wachsendes elektrisches Feld auf ein Bohrsches H-Atom wirken, so das Flächenmoment um die Richtung der elektrischen Kraftlinien. Bei Veränderung eines Zentralkraftfeldes (vgl. § 7) die Flächenmomente.

1) A. Sommerfeld, Sitzungsber. d. bayr. Akad. 1916. p. 425—500. § 7.

also

$$(7) \quad \frac{2T}{\nu} = \sum_1^n \iint d q_h d p_h$$

mit folgender Bedeutung der Doppelintegrale rechts: Während das System seine periodische Bewegung ausführt, beschreibt sein Phasenpunkt eine geschlossene¹⁾ Kurve im $2n$ -dimensionalen (q, p) -Raum und seine n Projektionen auf die 2-dimensionalen Ebenen $(q_1 p_1) (q_2 p_2) \dots (q_n p_n)$ beschreiben n geschlossene Kurven. $\iint d q_h d p_h$ ist der Flächeninhalt des von der h ten Projektionskurve umschlossenen Gebietes.

Bemerkungen. — A. Der Zahlwert von $2T/\nu$ erfährt keine Veränderung, wenn man bei der Beschreibung der Bewegung von einem Koordinatensystem $q_1 \dots q_n$ und den zugehörigen $p_1 \dots p_n$ zu anderen $q'_1 \dots q'_n$ und zugehörigen $p'_1 \dots p'_n$ übergeht. Somit kann dabei auch die rechte Seite von (7) ihren Zahlwert nicht ändern.

B. Es gibt Systeme, für welche bei zweckmäßiger Wahl des Koordinatensystems nicht nur die volle Summe auf der rechten Seite von (7) adiabatisch invariant ist, sondern auch die einzelnen Glieder $\iint d q_h d p_h$ absonderlich (vgl. das Beispiel in § 7). Wir erhalten also in diesem Falle mit einem Schlag mehrere Invarianten.

C. Für Systeme von einem Freiheitsgrad ist nach (7)

$$(8) \quad \frac{2T}{\nu} = \iint d q d p \text{ adiab. invariant,}$$

d. h. für ein System von einem Freiheitsgrad ist der von der Phasenkurve in der (q, p) -Ebene umschlossene Flächeninhalt adiabatisch invariant (und in diesem Falle gibt es auch keine weiteren davon unabhängigen Invarianten).

D. Ein Theorem von P. Hertz (1910).²⁾ Man gebe den Parametern bestimmte Werte a_{10}, a_{20}, \dots und betrachte irgend eine dazu passende Bewegung. Die entsprechende Phasenbahn im (q, p) -Raum verläuft auf einer bestimmten Hyperfläche

1) Die Kurve kann nicht eigentlich als geschlossen bezeichnet werden, falls z. B. einige der Koordinaten Winkel sind, die bei jeder Periode um 2π wachsen.

2) P. Hertz, Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik. Ann. d. Phys. 33. p. 225, 537. 1910. § 11.

konstanter Energie: $\varepsilon(q, p, a_0) = \varepsilon_0$. Diese Hyperfläche umschließt ein bestimmtes $2n$ -dimensionales Volumen

$$(9) \quad \int \dots \int dq_1 \dots dp_n = V_0.$$

Eine adiabatisch-reversible Beeinflussung $a_0 \rightarrow a_1$ führt erstens dem System Arbeit zu; zweitens liegen nun auch die Hyperflächen $\varepsilon(q, p, a) = \text{const.}$ anders im (q, p) -Raum als früher. Man kann nach dem Volumen V derjenigen Energiefläche fragen, auf der nun die Phasenbahn des Systems *nach* der adiabatischen Beeinflussung liegt. Das Theorem von P. Hertz besagt:

$$(10) \quad V = V_0.$$

Für ein System von *einem* Freiheitsgrad wird (10) und (8) ersichtlich identisch. Hingegen nicht für ein System von mehreren Freiheitsgraden.¹⁾

§ 6. Beziehung der Adiabatenhypothese zu Quantenansätzen von Planck, Debye u. a. für Systeme von einem Freiheitsgrad.

Die Energiestufenhypothese von Planck (1901) besagt, daß ein sinusförmig schwingender Resonator von der Frequenz ν_0 nur folgende Energieinhalte ε besitzen kann²⁾:

$$(11) \quad \varepsilon = 0, \quad h\nu_0, \quad 2h\nu_0, \dots$$

1) P. Hertz muß bei Ableitung seines Theorems das Zeitmittel der längs der Parameter a angreifenden Kräfte berechnen. Er ersetzt dabei dieses Zeitmittel durch das entsprechende Zahlmittel in einer mikrokanonischen Gesamtheit. Bekanntlich haben Boltzmann und Maxwell dieses Verfahren stets nur durch die Annahme gerechtfertigt, daß das behandelte System *ergodisch* sei. Ein Resonator von *einem* Freiheitsgrad ist in der Tat ergodisch (d. h. die Phasenbahn geht in der Tat durch alle Phasen der gegebenen Totalenergie). Für Moleküle von zwei oder mehreren Freiheitsgraden ist das nicht der Fall. Es bedürfte hier also noch erst einer Untersuchung, ob für sie in der Tat die oben definierte Größe V_0 adiabatisch invariant ist. (Für Moleküle, deren sämtliche Freiheitsgrade *sinoidale* Schwingungen ausführen, ist

$$V_0 = \frac{\varepsilon_1}{\nu_1} \cdot \frac{\varepsilon_2}{\nu_2} \cdot \dots \cdot \frac{\varepsilon_n}{\nu_n}$$

also in der Tat adiabatisch invariant.)

2) Auch hier beschränken wir uns zur Vermeidung von Weitläufigkeiten auf die ursprüngliche Fassung der Energiestufenhypothese. (Vgl. Anmerk. 1 in § 2).

Somit darf die adiabatische Invariante des Resonators ausschließlich die Werte annehmen:

$$(12) \quad \frac{s}{\nu_0} = \frac{\overline{2T}}{\nu_0} = \iint dq dp = 0, \quad h, \quad 2h \dots$$

Betrachten wir nun einen Resonator mit der nichtlinearen Bewegungsgleichung

$$(13) \quad \ddot{q} = -(\nu_0^2 q + a_1 q^2 + a_2 q^3 + \dots).$$

Er besitzt nichtsinusförmige Schwingungen, deren Frequenz $\nu \neq \nu_0$ außer von a_1, a_2, \dots auch noch von der Erregungsstärke abhängen. Für die speziellen Parameterwerte

$$a_1 = a_2 = \dots = 0$$

geht er in den Resonator von Planck über. *Somit folgt aus der Adiabatenhypothese* (vgl. Formulierung in § 3): Auch für diese nichtsinusförmig schwingenden Resonatoren sind nur diejenigen Bewegungen erlaubt, für welche

$$(14) \quad \frac{\overline{2T}}{\nu} = \iint dq dp = 0, \quad h, \quad 2h \dots$$

ist. Damit haben wir aber aus der Energiestufenhypothese von Planck mit Hilfe der Adiabatenhypothese den Quantenansatz abgeleitet, den Debye für die Werte von $\iint dq dp$ bei nichtsinoidalen Schwingungen gegeben hat.¹⁾

Ein elektrischer Dipol mit elektrischem Moment a_1 , Trägheitsmoment a_2 sei so aufgehängt, daß er um die z -Achse frei drehen kann.²⁾ Parallel mit der x -Achse wirke ein orientierendes Feld von der Stärke a_3 . Als Koordinate q sei der Drehwinkel des Dipols gewählt. Man beginne mit sehr großen Werten von a_1, a_3 , aber auch von a_2 ; dann können auch noch für große Werte der Erregungsenergie die Pendelungen als *unendlich klein* angesehen werden: Planckscher Resonator. Durch unendlich langsame Verkleinerung von a_2 und a_3 kann man reversibel-adiabatisch zu Schwingungen endlicher Amplitude übergehen, hierauf den Pendel „sich überschlagen“ lassen;

1) P. Debye, Zustandsgleichung und Quantenhypothese (Göttinger Vorlesungen. Teubner 1913). — Auch S. Boguslawski, Pyroelektrizität auf Grund der Quantentheorie. Physik. Zeitschr. 15. p. 569. 1914.

2) Vgl. die Behandlung und Verwertung dieses Beispiels in Abb. B und C. Vgl. insbesondere in C, § 3, die erläuternde Figur.

wenn man weiterhin das Trägheitsmoment a_2 konstant hält, aber das orientierende Feld a_3 gegen Null gehen läßt, gelangt man schließlich zu *kraftfrei*, also *gleichmäßig rotierenden Molekülen*. Für alle diese adiabatisch verwandten Bewegungen müßte also die adiabatische Invariante

$$\frac{2T}{\nu} = \iint dq dp \quad (14)$$

auf ihre ursprünglichen Werte 0, h , $2h$... beschränkt bleiben. Identifiziert man bei der gleichförmigen Rotation die Frequenz ν mit der Anzahl von vollen Umdrehungen des Dipols in der Zeiteinheit:

$$(15) \quad \nu = \pm \frac{q}{2\pi} \quad (15)$$

und beachtet, daß:

$$(16) \quad 2T = 2T = pq, \quad (16)$$

so wird also verlangt, daß p keine anderen Werte annehmen kann als

$$(17) \quad p = 0, \quad \pm \frac{h}{2\pi}, \quad \pm 2 \frac{h}{2\pi} \dots \quad (17)$$

Bemerkung. — Die hier skizzierte Überlegung bedarf noch einer mehr einwandfreien Durchführung: die adiabatische Veränderung führt nämlich durch die singuläre *nichtperiodische* Bewegung hindurch, welche die Grenze zwischen den Pendelbewegungen und den Rundlaufbewegungen bildet. Es müßte also noch einwandfrei nachgegangen werden, wie sich die adiabatischen Invarianten der beiden Sorten von Bewegungen aneinander anschließen.¹⁾

§ 7. Beziehung zu den Quantenansätzen von Sommerfeld für Systeme von mehreren Freiheitsgraden.

Wir wollen zeigen: die Quantenansätze, die kürzlich Sommerfeld für die ebene Bewegung eines Punktes um ein Newtonsches Kraftzentrum gegeben hat, genügen der adiabatenhypothese.

1) Vgl. betreffs dieser Unsicherheit Verh. C, § 3, und § 9 der vorliegenden Abhandlung. Vielleicht gelingt es, durch Betrachtung des konischen Pendels oder Heranziehung von magnetischer Beeinflussung diese Unsicherheit zu beseitigen.

Sei $\chi(r, a_1, a_2 \dots)$ das Potential einer zentralen Anziehungskraft. Die Differentialgleichungen der ebenen Bewegung eines Punktes lauten dann in Polarkoordinaten $r = q_1$, $\varphi = q_2$:

$$(18a) \quad m\ddot{r} - m r \ddot{\varphi} + \frac{d\chi}{dr} = 0.$$

$$(18b) \quad \frac{d}{dt} (m r^2 \dot{\varphi}) = 0.$$

(18b) zeigt unmittelbar — was auch plausibel ist —, daß das Flächenmoment gegenüber einer Veränderung der Parameter $a_1, a_2 \dots$ invariant ist:

$$(19) \quad m r^2 \dot{\varphi} = p_2 \quad \text{adiab. Invar.}$$

Eliminiert man aus (18a) mit Hilfe von (19) das φ , so erhält man:

$$(20) \quad m\ddot{r} = \frac{p_2^2}{m r^3} - \frac{d\chi}{dr}.$$

Diese Differentialgleichung hat aber dieselbe Struktur, als ob es sich um die Bewegung eines Punktes handelt, der längs einer festen Geraden unter der Wirkung einer Kraft mit dem Potential

$$(21) \quad \Phi = -\frac{p_2^2}{m r^2} + \chi(r, a_1, a_2)$$

zwischen zwei Grenzlagen von r ($r_A > r_B > 0$) pendelt. Für diese periodische Bewegung (von einem Freiheitsgrad) besteht aber nach §§ 4 und 5 die adiabatische Invariante

$$(22) \quad \frac{2T_1}{\nu_1} = \iint dq_1 dp_1 = \text{adiab. Invar.}$$

Beachte, daß sich auch Gleichung (19) analog formulieren läßt:

$$(23) \quad \frac{2T}{\nu_1} = \iint dq_2 dp_2 = \text{adiab. Invar.}$$

Denn es ist:

$$\frac{2T_2}{\nu_2} = \frac{p_2 q_2}{\left(\frac{q_2}{2\pi}\right)} = 2\pi p_2 = \int_0^{2\pi} dq_2 p_2 = \iint dq_2 dp_2.$$

Die Quantenansätze von Sommerfeld aber lauten¹⁾:

$$(24) \quad \iint dq_1 dp_1 = 0, h, \dots n h$$

$$(25) \quad \iint dq_2 dp_2 = 0, h, \dots n' h.$$

1) A. Sommerfeld, Zur Theorie der Balmerischen Serie; Feinstruktur der Wasserstofflinien. Sitzungsber.d. bayr. Akad. 1916. p. 425—500.

Sie genügen also in der Tat der Adiabatenhypothese (vgl. Formulierung in § 3).

Bemerkungen. — A. Falls die Anziehungskraft das Coulombsche Gesetz befolgt, stimmen, wie Sommerfeld (p. 498) bemerkt, die Ansätze (23) mit den neuen Quantenansätzen von Planck¹⁾ überein. Dasselbe ist auch der Fall, wenn es sich um elastische Anziehung²⁾ handelt. Es ist mir noch nicht gelungen, allgemeiner die Beziehung zwischen der Adiabatenhypothese und den neuen Quantenansätzen von Planck klarzustellen.

B. Wir sahen oben, daß die adiabatischen Invarianten (22) und (23) nicht nur für die periodischen Bewegungen um ein (Newton-Coulombsches oder elastisches) Kraftzentrum gelten, sondern auch für die quasiperiodischen (rosettenförmigen) Bewegungen um Kraftzentren mit allgemeinerem $\chi(r, a)$ bestehen bleiben. Nur ist in ersterem Fall $\nu_1 = \nu_2 = \nu$; also lassen sich dort die beiden Invarianten zusammenfassen in

$$\frac{2(\overline{T}_1 + \overline{T}_2)}{\nu} = \frac{2\overline{T}}{\nu} = \text{adiab. Invar.}$$

(Vgl. hiermit Anhang I, Bem. B.)

C. Es wäre nun wichtig, die adiabatischen Invarianten für allgemeinere quasiperiodische Bewegungen zu finden (vor allem für anisotrope, statt der oben behandelten isotropen Kraftfelder). Dadurch dürfte sich zugleich die Frage klären, auf welches Koordinatensystem jeweils die Quantenansätze von Sommerfeld bezogen werden sollen.³⁾

D. Sommerfeld hat bei der Verfeinerung seiner Theorie auch noch die Abhängigkeit der Masse des Elektrons von der Geschwindigkeit berücksichtigt. Dadurch hört die Bewegung auf, geschlossen zu sein — die Bahn wird eine Rosette und es tritt eine Unsicherheit auf darüber, zwischen welchen Grenzen die in (23) vorkommenden Integrale zu nehmen sind.⁴⁾ Um vom Standpunkt der Adiabatenhypothese

1) M. Planck, Die Quantenhypothese für Molekeln von mehreren Freiheitsgraden. Verh. d. Deutschen Phys. Ges. 17. p. 407, 438. 1915.

2) Vgl. Anhang II der vorliegenden Abhandlung. — Beachte übrigens die dort erwähnte kleine Unstimmigkeit.

3) A. Sommerfeld, l. c. p. 455 unten.

4) A. Sommerfeld, l. c. p. 499.

eine Entscheidung zu gewinnen, muß man noch erst feststellen, welche Größen im Falle solcher veränderlicher Massen adiabatisch invariant sind.

§ 8. Beziehung der Adiabatenhypothese zu den statistischen Grundlagen des II. Hauptsatzes.¹⁾

Boltzmann stützte sich bei seiner statistisch-mechanischen Ableitung des II. Hauptsatzes und insbesondere der Gleichung

$$(26) \quad \frac{\Delta E + A_1 \Delta a_1 + A_2 \Delta a_2 + \dots}{\Theta} = k \Delta \lg W$$

auf eine bestimmte Festsetzung darüber, welche Gebiete im (q, p) -Raum der Moleküle („ μ -Raum“) als „a priori gleichwahrscheinlich“ gelten sollen: Gebiete, denen im μ -Raum gleichgroße Volumina $\int \dots \int dq_1 \dots dp_n$ entsprechen. Mit anderen Worten: Boltzmann belegt den μ -Raum mit überall gleichem „Gewicht“

$$(27) \quad G(q, p) = \text{const.}$$

Die Energiestufenhypothese von Planck und ihre Verallgemeinerungen zerstören diese Grundlagen; denn sie führen — wie man sagen kann — ein mit q, p und a veränderliches Gewicht

$$(28) \quad G(q, p, a)$$

ein: alle Gebiete des μ -Raumes erhalten das Gewicht Null (sind „verboten“), außer die diskontinuierlich verteilten „erlaubten“ Gebiete, deren Lage von den Parameterwerten a abhängt.²⁾ Besonders auf den letzten Umstand kommt es uns hier an.

Man gelangt somit zu folgender Fragestellung: Wie muß die Auswahl der Gewichtsfunktion $G(q, p, a)$ — wie muß die Auswahl der „erlaubten“ Gebiete speziell in ihrer Abhängig-

1) Vgl. P. Ehrenfest, Zum Boltzmannschen Entropiewahrscheinlichkeitstheorem. Physik. Zeitschr. 15. p. 657. 1914 (Abb. D).

2) Die Gestalt der „erlaubten“ Ellipsen in der q, p -Ebene eines Planckschen Resonators verändert sich, wenn man die Trägheit und Härte des Resonators verändert. Entsprechend verändern sich auch die „erlaubten“ Ellipsen, die zu den Eigenschwingungen eines Hohlraumes oder eines Kristallgitters gehören, bei Kompression.

keit von den α — beschränkt werden, damit die Boltzmannsche Gleichung (26) bestehen bleibt?

Ich habe diese Fragestellung erst in einem speziellen Fall¹⁾, dann allgemein behandelt.²⁾

Für Moleküle von einem Freiheitsgrad (sinoidal und nicht-sinoidal schwingende Resonatoren) vermochte ich die Frage vollständig zu erledigen, und zwar läßt sich das dort gefundene Resultat³⁾ in der Terminologie der vorliegenden Arbeit folgendermaßen formulieren:

Ein Ensemble von solchen Molekülen (Resonatoren) wird immer dann und nur dann die Boltzmannsche Entropiewahrscheinlichkeitsrelation erfüllen, wenn die erlaubten Bewegungen durch die adiabatisch-invariante Bedingung

$$(29) \quad \frac{2T}{\nu} = \iint dq dp = \text{feste Zahlwerte } \Omega_1, \Omega_2, \dots$$

*festgelegt werden.*⁴⁾

Die Energiestufenhypothese von Planck für die sinoidal schwingenden Resonatoren und ihre Verallgemeinerung durch Debye für nichtsinoidal schwingende Resonatoren genügt dieser Forderung, und zwar wird dabei $\Omega_1, \Omega_2, \dots = 0, h, 2h \dots$ genommen⁵⁾ [vgl. § 5, Gleichung (14)].

Ich vermag noch nicht zu sagen, ob auch für Moleküle von mehreren Freiheitsgraden die obenerwähnten *notwendig hinreichenden* Beziehungen gelten zwischen *adiabatischer Invarianz der Quantenansätze* einerseits und *Erfüllung von Boltzmanns Entropiewahrscheinlichkeitsrelation* andererseits.

1) Abh. A, § 5.

2) Abh. D.

3) Abh. D. § 7. Bemerkung.

4) l. c. § 7 wird diese Invariante mit i bezeichnet.

5) Daß die Energiestufenhypothese in Harmonie mit dem II. Hauptsatz (und der Adiabatenhypothese) steht, das kam folgendermaßen zustande: Bei Aufstellung seiner Strahlungstheorie setzt Planck in einem bestimmten Augenblick die bis dahin von ihm noch unbestimmt gelassenen Energiequanta $\epsilon = h\nu$. Warum? Um die sich ergebende Strahlungsformel mit dem Verschiebungsgesetz von W. Wien in Übereinstimmung zu bringen. So wurde der Energiestufenhypothese der zweite Hauptsatz eingepflegt. (Vgl. Planck, Vorlesungen über Wärmestrahlung. I. Aufl. 1906. p. 153. Gl. [226]). Betreffs der Quantenansätze von Debye u. a. vgl. Abh. D, § 6.

Bemerkungen. — A. Es ist in den letzten Jahren üblich geworden, die Beziehungen zwischen Wahrscheinlichkeit und Entropie (oder freier Energie)

$$(30) \quad S = k \lg W,$$

$$(31) \quad F = E - T k \lg W$$

einfach als *Postulat* aufzustellen. Es könnte scheinen, als ob dadurch die in diesem Paragraphen besprochene Fragestellung *überflüssig* würde. Doch verschiebt diese Art von Behandlung, wie ich gezeigt habe¹⁾, die Fragestellung nur auf einen anderen Punkt.

B.²⁾ Schwarze Strahlung geht bei reversibel-adiabatischer Kompression in schwarze Strahlung über, gleichgültig, ob sich innerhalb der Spiegelhülle ein schwarzes „Stäubchen“ als „Katalysator“ befindet oder nicht. Analog geht eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung eines Gases mit kräftefreien Punktmolekülen in eine Maxwellsche über, gleichgültig, ob während der reversibel-adiabatischen Kompression (in einem Gefäß mit rauhen Wänden) zwischen den Molekülen Zusammenstöße stattfinden oder nicht.³⁾ Danach könnte man verallgemeinernd fragen: Geht eine *wahrscheinlichste* Zustandsverteilung in einer Schar von Molekülen (Resonatoren) bei reversibel-adiabatischer Beeinflussung der Moleküle stets in eine *wahrscheinlichste* über, gleichgültig, ob während der adiabatischen Beeinflussung Wechselwirkung zwischen den Molekülen stattfindet oder nicht? — Diese Frage ist, abgesehen von speziellen Fällen, mit „*Nein*“ zu beantworten.⁴⁾

1) Abh. D, Einleitung.

2) Vgl. Abh. C, § 4.

3) Die zwei angeführten Beispiele haben folgendes gemein: Der Druck hängt nur von der Totalenergie des Systems ab, nicht von deren Verteilung über die verschiedenen Hauptschwingungen (Moleküle). Im Zyklus: Compression, Katalysation, Dilatation, Katalysation wird also ebensoviel Arbeit zu- als abgeführt. Das ist in allgemeineren Systemen nicht mehr der Fall.

4) Ganz ohne Rechnung an folgendem Beispiel zu sehen: Ideales Gas mit starren Ellipsoidmolekülen; die Gefäßwände durch ein Kraftfeld repräsentiert, das nur den Schwerpunkt jedes Moleküles elastisch reflektiert; bei adiabatischer Kompression ohne Zusammenstöße zwischen den Molekülen erhöht sich wohl die kinetische Energie der translatorischen Bewegung, aber nicht die der rotatorischen. Anders, falls während der Kompression auch Zusammenstöße stattfinden. Mit Hilfe einer kurzen

C. Der zuletzt erwähnte Umstand scheint mir die Ableitung zu zerstören, die Einstein¹⁾ kürzlich für das Boltzmannsche Entropiewahrscheinlichkeitstheorem im Falle allgemeiner quantöser Systeme auf Grund der Adiabatenhypothese zu geben versuchte. (Ich hoffe, auf diese Frage bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.)

§ 9. Schwierigkeiten, die auftreten, falls der adiabatisch-reversible Übergang durch eine singuläre Bewegung hindurchführt.

Nichtperiodische Bewegungen.

Auf diese Schwierigkeiten stießen wir schon beim adiabatischen Übergang von Pendelung zu gleichförmiger Rotation (§ 6, Bemerkung). In etwas anderer Form treten sie auf, wenn man adiabatisch-reversibel übergehen will von den Schwingungen in einem *anisotropen* elastischen Kraftfeld zu denjenigen in einem *isotropen*²⁾: Sei die Masse des bewegten Punktes gleich *eins*, die potentielle Energie des Kraftfeldes gleich

$$(32) \quad \Phi = \frac{1}{2} (v_1^2 \xi_1^2 + v_2^2 \xi_2^2).$$

Für den Fall der *Isotropie*

$$(33) \quad v_1 = v_2 = v$$

liefern die Quantenansätze von Sommerfeld nach einigen Umformungen folgende Aussage: Es sind nur diejenigen Bewegungen erlaubt, für welche das Flächenmoment $m r^2 \dot{\phi}$ und die Totalenergie ε den Gleichungen genügen³⁾

$$(34a) \quad 2\pi m r^2 \dot{\phi} = n h,$$

$$(34b) \quad \frac{\varepsilon}{v} = (n + n') h,$$

(*n, n'* beliebige ganze Zahlen).

Rechnung an folgendem Beispiel: Punktmoleküle laufen kräftefrei innerhalb einer Strecke *AB* hin und zurück; man läßt unendlich langsam ein elastisches Kraftfeld entstehen, so daß sie schließlich sinoidal um Mittelpunkt der Strecke schwingen.

1) A. Einstein, Beiträge zur Quantentheorie.

2) H. A. Lorentz machte schon 1912 in der Abhandlung „Over Energie-elemente“, Versl. Amsterd. 2. p. 24. 1912, darauf aufmerksam, daß die *isotropen* Resonatoren von 2 oder 3 Freiheitsgraden eine besondere Behandlung verlangen.

3) Vgl. Anhang II.

In dem Fall der *Anisotropie* ist es andererseits üblich, auf jede der beiden Hauptschwingungen absonderlich die Energiestufenhypothese von Planck anzuwenden: Nur solche Bewegungen sind erlaubt, für welche die Energien ε_1 und ε_2 der beiden Hauptschwingungen der Gleichung genügen:

$$(35) \quad \frac{\varepsilon_1}{\nu_1} = n_1 h, \quad \frac{\varepsilon_2}{\nu_2} = n_2 h.$$

Läßt man unendlich langsam ν_1 und ν_2 gegen den gemeinsamen Wert ν konvergieren, so bleiben dabei die Quotienten (35) als adiabatische Invarianten konstant, und die Totalenergie ε des Systems genügt schließlich der Gleichung

$$(36) \quad \frac{\varepsilon}{\nu} = (n_1 + n_2) h$$

in bester Übereinstimmung¹⁾ mit Sommerfelds Forderung (34b). Hingegen ist nicht zu sehen, warum man auf diesem Wege schließlich nur einen der diskreten Werte (34a) für das Flächenmoment erhalten soll: Falls ν_1 und ν_2 schon beinahe gleich geworden sind, so erfolgt die Bewegung in einer Lissajonfigur, die ein Rechteck (mit Seiten parallel der ξ_1, ξ_2 -Achse und proportional mit $\sqrt{\varepsilon_1}, \sqrt{\varepsilon_2}$) überall dicht ausfüllt. Während dieser Bewegung bleibt das Flächenmoment nicht konstant, sondern schwankt langsam zwischen Null (Bewegung beinahe exakt längs der Diagonalen des Rechteckes) und gewissen positiven und negativen Extremen²⁾ (Bewegung längs der flächengrößten Ellipse, die dem Rechteck eingeschrieben ist). Diese Schwankungen des Flächenmomentes erfolgen langsamer und langsamer, je mehr ν_1 und ν_2 einander gleich werden, d. h. je näher wir der Isotropie kommen: Mit welchem Wert des Flächenmomentes man nach einer unendlich langsamen adiabatischen Veränderung beim *isotropen* Grenzfall landet, das hängt also von einem *doppelten* Grenzübergang ab.

Die Adiabatenhypothese bedarf, wie man sieht, noch einer besonderen Ergänzung, damit in diesem Fall (und in

1) (*Bemerk. während der Korrektur.*) Herr Epstein macht mich darauf aufmerksam, daß auch schon (36) und (34b) *nicht* übereinstimmen, denn für Kreisbewegung muß in (34b) $n' = 0$, in (36) aber $n_1 = n_2$ gesetzt werden: hier also nur *gerade* Multipla von h , dort beliebige.

2) $\pm 2 \sqrt{n_1 n_2} h$.

analogen Fällen des Durchganges durch singuläre Bewegungen) der doppelte Grenzübergang ein *bestimmtes* Resultat liefere. Es wäre erfreulich, wenn man eine plausible Ergänzung finden würde, die gerade zu den Sommerfeldschen Werten (34a) führt. Da man weiter von der elastischen Zentralkraft zu jeder beliebigen Zentralkraft adiabatisch-reversibel übergehen kann (vgl. § 7), so wären dann die Quantenansätze für beliebige Zentralkräfte aus der Energiestufenhypothese für sinoide Schwingungen von einem Freiheitsgrad abgeleitet.

Hier sind nun auch die Schwierigkeiten zu nennen, die auftreten, wenn man die Begriffe „reversibel-adiabatische Veränderung“, „adiabatische Invariante“ usw. auf Scharen von Bewegungen übertragen will, die, wie z. B. die *hyperbolischen* Bewegungen eines Punktes in einem Newton-Coulombschen Kraftfeld, völlig unperiodisch sind. Auch hier hängt die Veränderung der Energie und des Flächenmomentes der Bewegung von einem doppelten Grenzübergang ab: Verfolgung der vollen Bewegung von $t = -\infty$ bis $t = +\infty$ und unendlich langsame adiabatische Veränderung der Parameter a_1, a_2, \dots

§ 10. Schluß.

Die Ausführungen der vorliegenden Abhandlung zeigen, wie ich hoffe, daß die Adiabatenhypothese und der Begriff der *adiabatischen Invarianten* bedeutsam sind für die Ausbreitung der Quantentheorie auf stets allgemeinere Klassen von Bewegung (§§ 6, 7); daß sie ferner ein Licht werfen auf die Frage, unter welchen Bedingungen die Boltzmannsche Entropiewahrscheinlichkeitsrelation erhalten bleibt (§ 8).

Es wäre deshalb interessant, die *Aufsuchung adiabatischer Invarianten* für möglichst allgemeine Systeme durch die *Aufindung einer systematischen Methode* zu fördern.

Die Schwierigkeiten, die beim Durchgang durch singuläre Bewegungen entstehen, warten noch auf ihre Erledigung (§ 9), vielleicht durch eine nähere Ergänzung der Adiabatenhypothese. Jedenfalls aber glaube ich, daß man im Hinblick auf das Wiensche Verschiebungsgesetz daran festhalten muß, daß den *reversibel-adiabatischen Beeinflussungen innerhalb der Quantentheorie eine ausgezeichnete Stellung* zukommt.

Anhang I.

Beweis, daß $2T/\nu$ für ein System mit periodischen Bewegungen adiabatisch invariant ist.

$$L = T(q, \dot{q}, a) - \Phi(q, a)$$

sei die Lagrangefunktion des Systems (dessen Bewegungen vorläufig noch nicht periodisch zu sein brauchen). Betrachte zwei infinitesimal benachbarte Wertesysteme der Parameter a_1, a_2, \dots und $a_1 + \Delta a_1, a_2 + \Delta a_2, \dots$ ¹⁾ Ferner die Zeitpunkte t_A, t_B und $t_A + \Delta t_A, t_B + \Delta t_B$. Wir fassen ins Auge:

I. Bei Parameterwerten a einen stetigen Übergang des Systems aus der Konfiguration $q_{1A} \dots q_{nA}$ zur Zeit t_A in die Konfiguration $q_{1B} \dots q_{nB}$ zur Zeit t_B . (Übergang I.)

II. Bei Parameterwerten $a + \Delta a$ einen stetigen Übergang des Systems aus der Konfiguration $q_{1A} + \Delta q_{1A} \dots$ zur Zeit $t_A + \Delta t_A$ in Konfiguration $q_{1B} + \Delta q_{1B} \dots$ zur Zeit $t_B + \Delta t_B$. (Übergang II.)

Wir bilden für jede der beiden Übergänge das Integral

$$\int_A^B dt L$$

und berechnen die Differenz zwischen ihren Werten. Zunächst erhalten wir durch Abtrennung des Überschusses an den Enden der Integrationszeiten:

$$(a) \quad \Delta \int_{t_A}^{t_B} dt L = \left| L \Delta t \right|_A^B + \int_{t_A}^{t_B} dt \delta L,$$

wo δL die Differenz der L -Werte in zwei *gleichzeitigen* Phasen der beiden Übergänge ist, d. h.

$$(b) \quad \delta L = \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial a} \Delta a$$

1) Um unnötige Weitläufigkeiten zu vermeiden, werden wir von jetzt ab nur *einen* Parameter gebrauchen. Man überzeugt sich unmittelbar, daß man in jeder Stufe der Überlegung ebensogut zu mehreren Parametern zurückkehren kann.

hierin wieder δq_h , $\delta \dot{q}_h$ die Unterschiede für gleichzeitige Phasen.
Also ist

$$(c) \quad \delta \dot{q} = \frac{d}{dt} \delta q.$$

Durch partielle Integration des Integrals (a)

$$(d) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \int_A^B dt L &= \left[L \Delta t \right]_A^B + \left[\sum_1^n \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h} \delta q_h \right]_A^B \\ &+ \int_A^B dt \sum_1^n \delta q_h \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_h} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h} \right) \right\} + \Delta a \int_A^B dt \frac{\partial L}{\partial a}. \end{aligned} \right.$$

Nun ist aber

$$(e) \quad \delta q_{hA} = \Delta q_{hA} - \dot{q}_{hA} \Delta t_A$$

und analog für B ; denn durch δ werden gleichzeitige, durch Δ aber zeitlich gegeneinander verschobene Phasen verglichen.
Ferner ist

$$(f) \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_h} = p_h.$$

Somit

$$(g) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \int_A^B dt L &= \left[\Delta t \left\{ L - \sum_1^n p_h \dot{q}_h \right\} \right]_A^B + \left[\sum_1^n p_h \Delta q_h \right]_A^B \\ &+ \int_A^B dt \sum_1^n \delta q_h \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_h} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h} \right) \right\} + \Delta a \int_A^B dt \frac{\partial L}{\partial a}. \end{aligned} \right.$$

Annahme A: Der Übergang I möge eine zu den Parameterwerten a gehörige mechanische Bewegung sein. Dann ist also

$$(h) \quad \frac{\partial L}{\partial q_h} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h} \right) = 0$$

und

$$(i) \quad \frac{\partial L}{\partial a} = A,$$

wo $(-A)$ die Kraft ist, die von außen auf das System längs des Parameters a in jedem Augenblick angreifen muß, damit a während der Bewegung konstant bleibe.¹⁾

1) A selbst ist also die Kraft, die das System nach außen ausübt.

Es ist dann auch

$$(j) \quad L - \sum_1^n p_h q_h = T - \Phi - 2T = -E$$

als negative Totalenergie des Systems während dieser Bewegung I konstant (a wird während dieser Bewegung konstant gehalten, also keinerlei Arbeit zu- oder abgeführt). Wir erhalten also:

$$(k) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \int_A^B dt (T - \Phi) &= -E \Delta(t_B - t_A) + (t_B - t_A) \bar{A} \Delta a \\ &+ \left| \sum_1^n p_h \Delta q_h \right|_A^B, \end{aligned} \right.$$

wo A der Zeitmittelwert der Kraft A für das Zeitintervall t_A, t_B ist.

Annahme B: Auch der Übergang II soll eine mechanische Bewegung sein, und zwar zu den Parameterwerten $a + \Delta a$ passend. Dann besitzt $T + \Phi$ auch für diese Bewegung II einen zeitlich konstanten Wert $E + \Delta E$. Somit gilt

$$(l) \quad \Delta \int_A^B dt (T + \Phi) = \Delta \{E(t_B - t_A)\} = (t_B - t_A) \Delta E + E \Delta(t_B - t_A).$$

Addition von (l) und (k) liefert

$$(m) \quad \Delta \int_A^B dt 2T = (t_B - t_A) [\Delta E + \bar{A} \Delta a] + \left| \sum_1^n p_h \Delta q_h \right|_A^B.$$

Annahme C: Beide Bewegungen mögen periodisch sein (Perioden P und $P + \Delta P$), und man nehme das Zeitintegral bei jeder der beiden Bewegungen über ihre Periode. Dann ist $p_{hB} = p_{hA}$, ferner $q_{hB} = q_{hA}$ und $q_{hB} + \Delta q_{hB} = q_{hA} + \Delta q_{hA}$. Also vereinfacht sich Gleichung (m) zu

$$(n) \quad \Delta \int_{t_A}^{t_B} dt 2T = P [\Delta E + \bar{A} \Delta a].$$

Annahme D: Die Bewegungen II und I mögen durch adiabatisch-reversible Beeinflussung ineinander überführbar sein. Die adiabatische Transformation {I, II} umfaßt eine Zeit, die sehr groß ist gegenüber P und $P + \Delta P$. Nur während dieser

Transformation verändert sich der Parameterwert (von a auf $a + \Delta a$). Dabei gibt das System die Arbeit

$$(o) \quad \bar{A} \Delta a$$

nach außen ab, und gerade um diesen Betrag ist dann also die Energie der Bewegung II kleiner als die der Bewegung I

$$(p) \quad \Delta E + \bar{A} \Delta a = 0.$$

Somit ist

$$(q) \quad \frac{\Delta'}{0} \int_0^P dt 2T = 0.$$

Das Symbol Δ' soll daran erinnern, daß es sich nicht um eine Variation schlechthin handelt, sondern um einen Vergleich speziell zweier adiabatisch verwandter Bewegungen. — Damit ist Gleichung (3) von § 4 bewiesen.

Bemerkungen. — A. Die Gleichung (n) wurde schon durch Boltzmann¹⁾ und Clausius²⁾ abgeleitet bei dem Versuch, den Entropiesatz ohne Zuhilfenahme von statistischen Hilfsmitteln rein mechanisch abzuleiten. Sie beschränken sich dabei nicht auf adiabatische Beeinflussung und sehen dementsprechend die nicht verschwindende Größe

$$(r) \quad \Delta E + \bar{A} \Delta a = \Delta Q$$

als zugeführte Wärme an. Gleichung (n) liefert dann

$$(s) \quad P \Delta Q = 2 \Delta(P\bar{T})$$

oder

$$(t) \quad \frac{\Delta Q}{\bar{T}} = \Delta \lg(P\bar{T})^2,$$

welche Gleichung dann dem Entropiesatz gegenübergestellt wird.

B. Boltzmann hat weiterhin auch untersucht, ob sich obige Überlegungen von Systemen mit durchaus periodischen Bewegungen auf solche mit quasiperiodischen verallgemeinern lassen, z. B. auf die Rosettenbewegungen, die ein Punkt um ein Kraftzentrum beschreibt.³⁾ Hier liefern die $|\sum p_k \Delta q_k|_A^B$ in Gleichung (n) Schwierigkeiten.

1) L. Boltzmann, Wiss. Abh. I. p. 26, 228; Prinz. d. Mechanik II. § 39, 40, 41, 48.

2) R. Clausius, Pogg. Ann. 142. p. 211. 1870.

3) L. Boltzmann, Wiss. Abh. II. p. 124; Prinz. d. Mech. II. § 41.

Sie kompensieren sich nicht zu Null, weder wenn man von Perihel zu Perihel integriert (Periode von r), noch auch bei Integration über volle Umdrehung (Periode für φ -Bewegung). Boltzmann hat deshalb schließlich noch folgendes versucht¹⁾: Er wählt auf beiden Bahnen gerade solche Stücke aus, daß jene Glieder Null werden, und spricht dann von „orthogonalen“ Variationen der Endkonfigurationen A und B . Geht man aber von einer Bewegung (I) durch bestimmte Zwischenbewegungen hindurch zu einer endlich verschiedenen Bewegung (N) über und dann über andere Zwischenbewegung zur Bewegung (I) zurück, so liefern die konsekutiven „orthogonalen“ Variationen schließlich andere Grenzkonfigurationen A, B für die Bewegung (I) auf, als diejenigen waren, von denen man ausging. (Boltzmann zeigt dies an Beispielen.)²⁾

C. Wir sahen in § 7, daß auch für solche Rosettenbewegungen adiabatische Invarianten existieren und berechnet werden können.

Anhang II.

Bewegungen in einem isotropen elastischen Kraftfeld auf Grund der Quantenansätze von Sommerfeld.

Vergleich mit neuen Quantenansätzen von Planck.

Wir setzen:

$$(a) \quad \varphi = q, \quad m r^2 \dot{\varphi} = p; \quad r = q', \quad m \dot{r} = p'.$$

Nach Sommerfeld ist [vgl. § 7, Gleichung (24, 25)]

$$(b) \quad \iint dq dp = n h,$$

$$(c) \quad \iint dq' dp' = n' h.$$

1) L. Boltzmann, l. c.

2) Aus diesen Mißerfolgen für nicht streng periodische Systeme folgerte Boltzmann, daß der II. Hauptsatz nicht ohne Heranziehung der Wahrscheinlichkeitsrechnung abgeleitet werden kann (L. Boltzmann, Wiss. Abh. I. p. 295). Auf diesem Wege gelangte Boltzmann, 1885 auch zu seiner Kritik der Monozykelanalogien zum II. Hauptsatz, Wiss. Abh. III. Nr. 73, 74, 75.

Nun ist aber

$$(d) \quad \left\{ \begin{aligned} n' h &= \iint dq' dp' = \int dq' p' = \int dr m \dot{r} = \int_0^P dt m \dot{r}^2 \\ &= \int_0^P dt (2T - m r^2 \dot{\phi}^2) = \frac{2T}{\nu} - 2\pi p = \frac{\varepsilon}{\nu} - 2\pi p, \end{aligned} \right.$$

wo ν die Schwingungszahl, T die volle kinetische Energie des Systems, ε die Totalenergie ($2T = \varepsilon$, weil die Schwingung sinoidal ist). — Andererseits ist wegen (b)

$$(e) \quad \underline{n h} = \int dq p = \underline{2\pi p},$$

die, in (d) rechts eingesetzt, gibt

$$(f) \quad \underline{\frac{\varepsilon}{\nu}} = (n + n') h.$$

Die Gleichungen (34a) und (34b) von § 9 fallen mit obigen Gleichungen (e) und (f) zusammen.

Um dieses Resultat mit den Formeln vergleichen zu können, die kürzlich Planck¹⁾ gab, beachte man, daß jede dieser Bewegungen in einer Ellipse erfolgt, also (auf deren Hauptachse bezogen) darstellbar ist durch

$$(g) \quad x = a \cos \omega t, \quad y = b \sin \omega t$$

(a, b die Halbachsen der Ellipsen, $\omega = 2\pi\nu$).

Es ist dann

$$(h) \quad p = m(x\dot{y} - y\dot{x}) = m\omega ab.$$

$$(i) \quad \frac{\varepsilon}{\nu} = m\omega\pi(a^2 + b^2).$$

Somit nach (e) und (f)

$$(j) \quad ab = \frac{nh}{2\pi\omega m},$$

$$(k) \quad a^2 + b^2 = \frac{(n + n')h}{\pi\omega m}$$

1) M. Planck, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. p. 448. 1915.

oder auch

$$(k') \quad (a - b)^2 = \frac{n' h}{\pi \omega m}.$$

Während Gleichung (j) vollkommen mit dem von Planck angegebenen Wert [vgl. Gleichung (65) seiner Abh.] übereinstimmt, gibt er für $(a - b)^2$ einen zweimal größeren Wert an.

Leiden, Juli 1916.

(Eingegangen 22. Juli 1916.)

Nachschrift bei der Korrektur.

Die mittlerweile erschienenen, so schönen Arbeiten von P. Epstein (Ann. d. Phys. 50. p. 489 u. 815. 1916) zeigen, welche Bedeutsamkeit die Integrationsfälle von Stäckel für die Quantisierung der Bewegungen von mehreren Freiheitsgraden haben dürften. Es ergibt sich also jetzt die Frage: *Inwieweit sind die Stücke, aus denen P. Epstein und ebenso P. Debye (Gött. Nachr. 1916) nach Stäckels Verfahren das Wirkungsintegral additico aufbauen, adiabatische Invarianten?* Im Sommerfeldschen Fall sind sie es noch — wie § 7 zeigt.

Leiden, 6. Sept. 1916.

